



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**VÝZKUM INTERKALAČNÍCH VLASTNOSTÍ
ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ ZALOŽENÝCH NA
EXPANDOVANÉM GRAFITU**

STUDY OF INTERCALATION PROPERTIES OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON EXPANDED GRAPHITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Vencelides

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2020

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Lukáš Vencelides

ID: 182869

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Výzkum interkalačních vlastností elektrodoých materiálů založených na expandovaném grafitu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

V úvodu se seznámte se s elektrochemickými články, detailně se zaměřte na lithium-iontové akumulátory. Následně prostudujte problematiku záporné, interkalační elektrody založené na přírodním a expandovaném grafitu. Analyzujte za pomoci techniky elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) zápornou elektrodu tvořenou expandovaným grafitem. Vyhodnoťte získané výsledky, zaměřte se na stanovení difuzního koeficientu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou elektrochemických článků a detailně se věnuje především lithium-iontovým akumulátorům. V práci je popsána historie vývoje lithium-iontových akumulátorů, základní informace o lithiu a základní druhy elektrochemických článků. Práce se detailně věnuje popisu charakteristických vlastností a operačnímu principu lithium-iontových akumulátorů s důrazem na zápornou elektrodu a záporné elektrodové materiály. Ze záporných elektrodových materiálů jsou zde popsány jak nejpoužívanější grafitové, tak i moderní materiály s velkým potenciálem do budoucna. V měřících metodách práce popisuje metody CV, GCPL a EIS. Velký důraz je kladen na vysvětlení principu funkce elektrochemické impedanční spektroskopie a její aplikace při měření elektrochemických vlastností materiálů používaných v lithium-iontových akumulátorech. Je zde také popsán postup výpočtu difúzních koeficientů pomocí výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie. V praktické části jsou použity dvě metody pro výpočet difúzních koeficientů lithiových iontů do záporné elektrody z expandovaného vločkového grafitu pomocí výsledků série elektrochemických měření.

Klíčová slova

Lithium, akumulátor, grafit, záporná elektroda, lithium-iont, elektrochemická impedanční spektroskopie, difúzní koeficient, Warburg

Abstract

The diploma thesis deals with the issue of electrochemical cells and deals in detail with lithium-ion batteries. The thesis describes the history of development of lithium-ion batteries, basic information about lithium and basic types of electrochemical cells. The work is devoted in detail to the description of characteristics and operating principle of lithium-ion batteries with emphasis on the negative electrode and negative electrode materials. Of the negative electrode materials, both the most widely used material graphite and modern materials with a great potential for the future are described. In the measurement methods the work describes methods CV, GCPL and EIS. Great emphasis is placed on the explanation of the principle of the function of electrochemical impedance spectroscopy and its application in measurement of electrochemical properties of materials used in lithium-ion batteries. There is also described the procedure of calculation of diffusion coefficients using the results of electrochemical impedance spectroscopy. In the practical part, two methods are used to calculate the diffusion coefficients of lithium ions into the negative electrode made of expanded flake graphite using the results of a series of electrochemical measurements.

Keywords

Lithium, accumulator, graphite, negative electrode, lithium-ion, electrochemical impedance spectroscopy, diffusion coefficient, Warburg

Bibliografická citace:

VENCELIDES, Lukáš. Výzkum interkalačních vlastností elektrodových materiálů založených na expandovaném grafitu . Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/126900>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Libich.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Výzkum interkalačních vlastností elektrodových materiálů založených na expandovaném grafitu jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 3. června 2020

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne: 3. června 2020

.....
podpis autora

Obsah

1.	Úvod	12
1.1	Historie lithium-iontových akumulátorů	12
1.2	Proč právě lithium?	12
1.3	Lithium a elektromobilita	13
2.	Elektrochemické zdroje elektrické energie.....	14
2.1	Primární články	14
2.2	Sekundární články	14
2.2.1	Olověný akumulátor.....	15
2.2.2	Nikl-kadmiový akumulátor (NiCd).....	16
2.2.3	Nikl-metal hydridový akumulátor (NiMH)	16
2.2.4	Lithium-polymer (Li-pol)	17
2.2.5	Výhody li-ion akumulátoru	18
2.2.6	Nevýhody li-ion akumulátoru.....	19
3.	Systém Lithium iont	20
3.1	Princip činnosti	20
3.2	Nevratná kapacita a SEI vrstva	22
3.3	Interkalace lithných iontů a vznik sloučeniny LiC_6	23
3.4	Elektrolyt	24
3.5	Separátor	25
4.	Záporné elektrodové materiály Li-ion akumulátorů	26
4.1	Grafit	26
4.1.1	Přírodní vločkový grafit	27
4.1.2	Přírodní žilní grafit.....	29
4.1.3	Přírodní amorfni grafit.....	29
4.1.4	Syntetický grafit.....	30
4.1.5	Expandovaný vločkový grafit.....	31
4.2	Lithium-titanát (LTO)	33
4.3	Kovové lithium (Li-metal).....	34
4.4	Křemík.....	35
5.	Měřicí metody	36
5.1	Cyklická voltametrie (CV, OCV)	36

5.2	Galvanostatické cyklování (GC, GCPL)	36
5.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	37
5.3.1	Základní princip	37
5.3.2	Interpretace výsledků měření	38
5.3.3	Prvky ekvivalentního obvodu	40
5.3.4	Výpočet difúzních koeficientů pomocí Warburgova elementu	42
5.3.5	Výpočet difúzních koeficientů pomocí znalosti geometrie částic	43
5.3.6	Zjednodušený popis dějů probíhajících v li-ion akumulátoru a jejich zobrazení v EIS	44
6.	Praktická část	46
6.1	Použitý materiál a analýza jeho geometrie	46
6.2	Výroba elektrod	48
6.3	Složení elektrochemické cely	49
6.4	Nastavení elektrochemických měření	50
6.5	Výsledky EIS a fitování ekvivalentního obvodu	52
6.6	Výpočet difúzních koeficientů pomocí Warburgova elementu	55
6.7	Výpočet difúzních koeficientů ze znalosti geometrie částic	58
6.8	Zhodnocení výsledků difúzních koeficientů	60
7.	Závěr	62

Seznam symbolů a zkratek

BMS	Battery management system
C	Kapacitor
CE	Protielektroda
CPE	Konstantní fázový element
CV	Cyklická voltametrie
DMC	Dimethyl-karbonát
EC	Ethylen-karbonát
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
GC	Galvanostatické cyklování
L	Induktor
LCO	Lithium-kobalt oxid
LiCoO ₂	Oxid kobalto-lithný
LiFePO ₄	Lithno-železnatý fosfát
Li-ion	Lithium-iontový akumulátor
Li-metal	Kovové lithium
LiPF ₆	Lithium hexafluorofosfát
Li-pol	Lithium-polymerový akumulátor
LTO	Lithium-titanát
NiCd	Nikl-kadmiový akumulátor
NiMH	Nikl-metal hydridový akumulátor
O	Člen O
PE	Polyethylen
PEIS	Potenciostatická elektrochemická impedanční spektroskopie
PP	Polypropylen
R	Rezistor
RE	Referentní elektroda
SE	Senzitivní elektroda
SEI	Solid electrolyte interphase
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T	Člen T
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
W	Warburg
WE	Pracovní elektroda
Z	Impedance
Z'	Reálná část impedance
Z''	Imaginární část impedance

Seznam obrázků

Obr. 1-1 Knoflíkové lithiové baterie [11]	13
Obr. 2-1 Energetické hustoty některých primárních a sekundárních článků [13].....	15
Obr. 2-2 Složení NiCd a NiMH akumulátoru [20].....	16
Obr. 2-3 Složení Li-pol akumulátoru [20]	17
Obr. 3-1 Operační princip lithium-iontového akumulátoru [2].....	21
Obr. 3-2 Modely interkalace iontů do grafitu [29]	23
Obr. 3-3 Struktura LiPF_6 [32]	24
Obr. 3-4 Struktura PP/PE/PP [2]	25
Obr. 4-1 Možnosti uspořádání grafenových struktur [37]	26
Obr. 4-2 Vzdálenosti atomů uhlíku v grafenové vrstvě [5]	27
Obr. 4-3 SEM snímek vločkového grafitu [39].....	28
Obr. 4-4 Struktura žilního grafitu [40]	28
Obr. 4-5 Struktura amorfního grafitu [41]	29
Obr. 4-6 Syntetický grafit pomocí SEM [43].....	30
Obr. 4-7 Znázornění procesů při výrobě expandovaného grafitu [45]	32
Obr. 4-8 SEM snímek expandovaného grafitu [46]	32
Obr. 4-9 Změna struktury LTO během interkalace lithných iontů [49]	33
Obr. 4-10 Tvorba dendritů a formování neaktivního Li během cyklování [51]	34
Obr. 4-11 Lithiace dutých křemíkových materiálů [49]	35
Obr. 5-1 Nyquistův diagram [57]	38
Obr. 5-2 Bodeho diagram [57]	39
Obr. 5-3 Ukázka fitování v programu EC-Lab z oficiální příručky k softwaru [58] ..	40
Obr. 5-4 Příklad závislosti reálné části impedance na $\omega^{-1/2}$ v pásmu nižších frekvencí [61].....	43
Obr. 5-5 Popis elektrochemických dějů v akumulátoru [55]	45
Obr. 6-1 SEM snímek při zvětšení 500x.....	46
Obr. 6-2 SEM snímek při zvětšení 200x se softwarem ImageJ	47
Obr. 6-3 Další složky elektrodové hmoty	48
Obr. 6-4 Nanesená a vysušená elektrodová hmota.....	49
Obr. 6-5 Části elektrochemické cely	50

Obr. 6-6 Nastavení PEIS.....	51
Obr. 6-7 Nastavení nabíjecího a vybíjecího proudu u GCPL techniky	51
Obr. 6-8 Ekvivalentní obvod použitý k nafitování hodnot	52
Obr. 6-9 Grafické znázornění dějů probíhajících při interkalaci lithných iontů [63].....	53
Obr. 6-10 Naměřená a nafitovaná data prvního měření	53
Obr. 6-11 Naměřená a nafitovaná data druhého měření.....	54
Obr. 6-12 Odečtení hodnoty zbytkového náboje.....	56
Obr. 6-13 Odečítání hodnoty imaginární impedance při nejnižší frekvenci.....	59

Seznam tabulek

Tab. 2-1 Porovnání sekundárních článků [23,24,16].....	18
Tab. 6-1 Výsledky analýzy geometrie částic	48
Tab. 6-2 Hodnoty nabitovaných elementů prvního měření	54
Tab. 6-3 Hodnoty nabitovaných elementů druhého měření	54
Tab. 6-4 Porovnání výsledků difúzních koeficientů.....	60

1. ÚVOD

Lithium-iontovým akumulátorům je v poslední době věnována čím dál větší pozornost. Důvodem této pozornosti je především zvyšující se poptávka po spolehlivém zdroji energie v mnoha odvětvích. Dnes se akumulátory na bázi lithia nachází v nejmenších mobilních zařízeních i v obrovských zařízeních ve vesmíru. Použití lithia v akumulátorech se nabízí hlavně díky jeho největší energetické hustotě na jednotku hmotnosti a objemu. Akumulátory na bázi lithia tak dosahují vynikajících hodnot kapacity a nemusejí být tak objemově velké, jako například olověné nebo NiCd akumulátory. Popularita lithium-iontových akumulátorů ještě více vzrostla s nástupem elektromobility, kde je více než jinde potřeba co nejvyšší energetické hustoty, aby mělo vozidlo co nejdelší dojezd [1,2,3].

1.1 Historie lithium-iontových akumulátorů

První pokusy začal s články na bázi lithia G.N.Lewis v roce 1912. Avšak komerčně se začaly vyrábět až v sedmdesátých letech 20. století. Byly to primární lithium-iontové články, které používaly jako materiál kovové lithium. Tyto články se nedaly dobíjet a vyráběly se ve formě knoflíkových baterií, které se používaly například v hodinkách a kalkulátorech. Takové můžeme vidět na Obr. 1-1. Na začátku osmdesátých let se poté začalo pracovat na vývoji sekundárních článků na bázi lithia. Kovové lithium je ale velmi nestálý materiál, a tak bylo nutné najít jiný a spolehlivější. Při používání se totiž na anodě vytvářely jehličky, které poté perforovaly separátor, což vedlo ke zkratům v akumulátoru. Zkratky mohly zapříčinit až roztavení lithia. V roce 1979 přišel zlom. J. Goodenough zveřejnil objev nového materiálu, kobaltitanu lithného LiCoO_2 , který je dodnes klasickým materiálem pro kladnou elektrodu. Kobaltitan lithný umožňuje reverzibilní ukládání a vylučování lithných iontů a zároveň použití jiného anodového materiálu než-li kovového lithia. O rok později představil R. Yazami reverzibilní interkalaci lithných iontů do grafitu a tak se zrodil dnes nepoužívanější materiál pro zápornou elektrodu. První komerčně prodáváný lithium-iontový akumulátor představila firma Sony v roce 1991. Ostatní výrobci ji následovaly. Akumulátor používal kobaltitan lithný jako katodový materiál a grafit jako anodový materiál [4,5].

1.2 Proč právě lithium?

Lithium má velice dobré elektrické vlastnosti. Jedná se o vůbec nejlehčí prvek a také ho lze lehce tvarovat. Jeho relativní atomová hmotnost je $6,941 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Má nejzápornější standardní elektrodový potenciál $-3,04 \text{ V}$. Lithium má také hlavně nejvyšší energetickou hustotu na jednotku hmotnosti a objemu. Akumulátory na bázi lithia mohou dosahovat teoreticky až 410 Wh/kg a až 1400 Wh/l . Díky lehké tvarovatelnosti se akumulátory dají vyrábět v mnoha tvarech a velikostech.

V přírodě se elementární lithium jako prvek nevyskytuje, nachází se pouze ve sloučeninách, ve kterých je výhradně jednomocné. Doprovází sodík a draslík. Přírodní lithium je směsí dvou stabilních izotopů ${}^6\text{Li}$ a ${}^7\text{Li}$, uměle bylo připraveno dalších 5 radioaktivních izotopů lithia s nukleonovými čísly 5 až 11.

Pro průmyslovou těžbu mají největší význam ložiska lithia v jezerních sedimentech a solankách v Chile a USA. Většina průmyslově využitelných zásob lithia se nalézá v Chile (9 Mt), Bolívii (9 Mt), USA (6,7 Mt), Argentině (6,5 Mt), Číně (5,1 Mt) a Austrálii (1,7 Mt). Celosvětové těžitelné zásoby lithia se odhadují na 34 Mt čistého kovu. V Evropě jsou největší, doposud neověřené, zásoby lithia v Srbsku (1 Mt). Významné zásoby lithia se nachází i v ČR a to především kolem Cínovce. Těžba zde probíhala v letech 1953 až 1967, ale byla ukončena kvůli vysokým přepravním nákladům. Zdejší zásoby lithia jsou odhadnuty na 140 kt [6,7,8,9].

1.3 Lithium a elektromobilita

S příchodem elektromobility se očekává rapidní nárůst poptávky po lithiu. Na začátku 21. století to byly jen jednotky procent z celkové spotřeby lithia, které šly na výrobu baterií. V roce 2015 to bylo již 39 %. Například baterie Nissanu Leaf obsahuje 4 kg lithia. Pokud by měl v budoucnu každý člověk vlastnit elektroauto, může se teoreticky vyskytnout nedostatek lithia. Nejvíce lithia spotřebuje Čína. Lidé v Číně věří, že lithium-iontové akumulátory jsou budoucností automobilů, a tak se soustředí na jeho těžbu a zpracování [10].



Obr. 1-1 Knoflíkové lithiové baterie [11]

2. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Základní vlastností elektrochemických zdrojů elektrické energie je přeměna chemické energie na energii elektrickou. Základem je galvanický článek, který se skládá ze dvou elektrod, které mají různý standardní elektronový potenciál E^0 . Na kladné elektrodě probíhá redukce a na záporné elektrodě probíhá oxidace. Další složkou článku je elektrolyt, který slouží jako médium pro přenos lithných iontů mezi elektrodami. Poslední neméně důležitou částí je separátor, který zabraňuje zkratu mezi elektrodami.

Články můžeme dále rozdělit na primární a sekundární. U primárních článků probíhá reakce, která je nevratná a nedají se tedy dobít [2,12,13].

2.1 Primární články

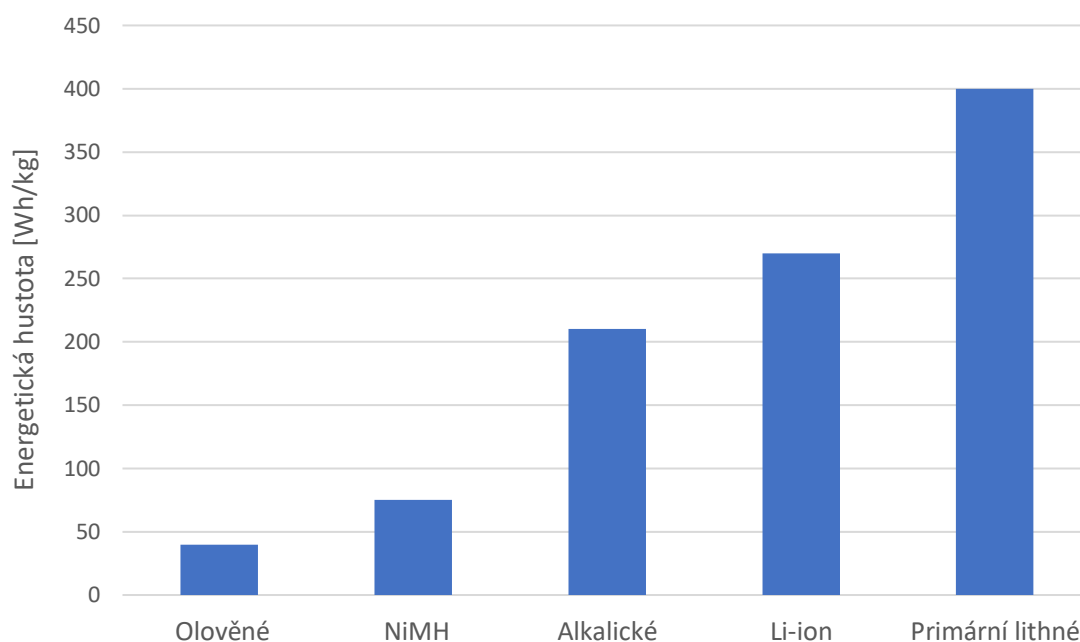
Dnes se primární články nachází ve stínu těch sekundárních. Primární články ale stále hrají velice důležitou roli, hlavně u těch aplikací, kde je nabíjení nemožné nebo nepraktické. Jde především o armádu nebo medicínu. Používají se například v kardiostimulátorech přes různé měřicí přístroje až po dětské hračky. Jejich největší výhodou je vysoká energetická hustota, velice dlouhá doba skladování a jejich okamžitá použitelnost. Na Obr. 2-1 máme právě porovnání jednotlivých typů primárních a sekundárních článků z hlediska energetické hustoty.

Většina kardiostimulátorů je na bázi lithia, spotřebovávají pouze 10–20 mikroampérů (μA) a vydrží 5–10 let. U naslouchátek se také používají primární lithné články. Mají kapacitu 70–600 mAh a vydrží 5–14 dní. Sekundární článek má menší kapacitu a po 20ti hodinách je ho nutné dobít. Hlavní výhodou je tedy úspora nákladů.

Nejpopulárnější primární baterie je baterie alkalická. Jsou to baterie levné, s vysokou energetickou hustotou a neznečišťují životní prostředí. Lze je skladovat až 10 let a jejich používání je bezpečné. Jejich nevýhodou je nízký zatěžovací proud, tudíž se dají použít jen v zařízeních, jako jsou třeba ovladače, svítilny nebo ostatní malá přenosná zařízení [14,15].

2.2 Sekundární články

V sekundárních člancích probíhá reverzibilní reakce, díky které lze akumulátor nabíjet. Po nabití slouží jako zdroj elektrické energie. Dnes se používá mnoho typů, z nichž nejpoužívanější jsou především olověné, NiMH, NiCd, Li-ion a Li-pol akumulátory. Nejrychleji rostoucím typem jsou právě lithium-iontové akumulátory, avšak nelze říci, že je to typ nejlepší a nejvhodnější pro všechny aplikace. Každý typ má svá pro a proti, která jsou popsána v následujících podkapitolách. Lithium-iontovému systému se práce věnuje zvláště v další kapitole. V Tab. 2-1 máme porovnány některé vlastnosti sekundárních článků [2,16].

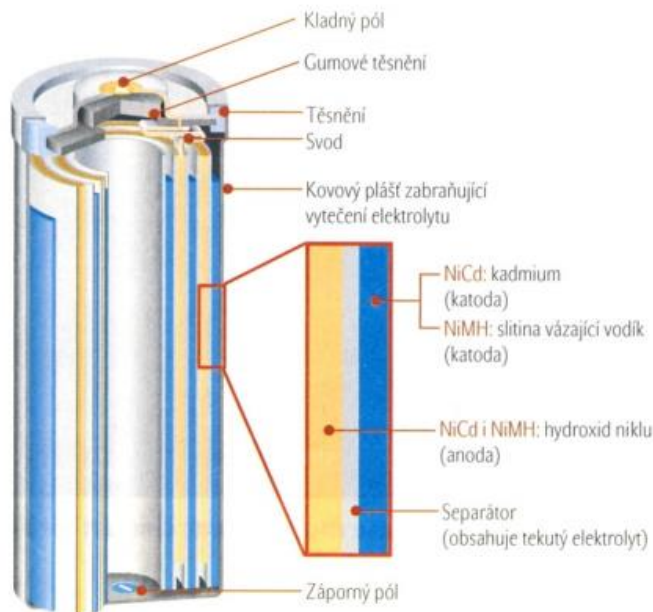


Obr. 2-1 Energetické hustoty některých primárních a sekundárních článků [13]

2.2.1 Olověný akumulátor

Olověný akumulátor je nejstarším typem sekundárního komerčně prodáváného akumulátoru. Vynalezen byl francouzským fyzikem Gastonem Planté v roce 1859. Dnes se používají v automobilech nebo zdrojích nepřerušovaného napájení. Jsou to velice spolehlivé a levné baterie ve smyslu ceny za watt. Většinou se v nich používá slitina olova a některého dalšího prvku (antimon, vápník, cín, selen) pro zlepšení elektrických vlastností akumulátoru. Právě přítomnost olova je jednou z negativních vlastností akumulátoru, z důvodu jeho vysoké toxicity.

Olověný akumulátor má oproti ostatním typům nízkou energetickou hustotu, a proto jsou to baterie velké a těžké. Také jsou náchylné na podvybíjení a s každým takovým cyklem ztrácí část své kapacity. Životnost se pohybuje od 200 do 300 cyklů, což je relativně nízká hodnota. V neposlední řadě se velice dlouho nabíjí (až 16 hodin) a musí být skladovány při plném nabití [17,18,19].



Obr. 2-2 Složení NiCd a NiMH akumulátoru [20]

2.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor (NiCd)

Vynalezen v roce 1899 Waldemarem Jungnerem. V době svého vzniku byl jedinou alternativou k olověným akumulátorům, avšak měl spoustu nevýhod a byl velice drahý. Vývoj postupoval pomalu, ale dnes je to velice spolehlivý typ s nízkou cenou za cyklus. Používají se například v medicínských zařízeních a nástrojích. Kvůli toxickému kadmiiu je ale snaha je nahradit novějšími typy, které jsou šetrnější k životnímu prostředí, avšak v letectví se díky své bezpečnosti používají i nadále.

Jejich největším negativem je asi paměťový efekt. Baterie si pamatuje, kolik energie dodala při posledním cyklu a nedodá víc (ztráta kapacity). Je tedy nutné ji pokaždé plně vybit a nabít. Také trpí velkým samovybitím (20 % za měsíc). Na druhou stranu se velice rychle nabíjí a životnost se může pohybovat až k 1000 cyklům [17,21].

2.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor (NiMH)

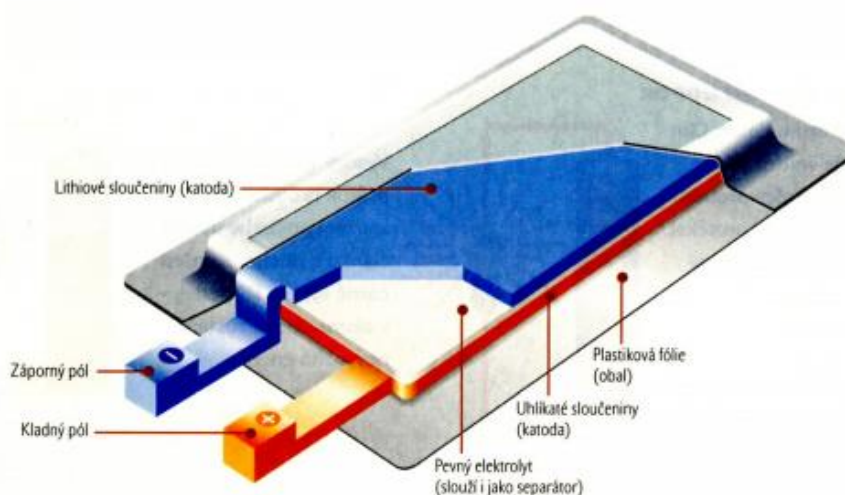
Akumulátor, který slouží jako náhrada za nikl-kadmiový akumulátor, protože neobsahuje toxické prvky jako právě kadmium. Na Obr. 2-3 je popsáno složení obou verzí kadmiového akumulátoru. Navíc má také větší energetickou hustotu asi o 40 %, ale životnost je dvakrát nižší (maximálně 500 cyklů). Nemá tak velkou tendenci k paměťovému efektu jako NiCd.

Mezi největší nevýhody určitě patří ještě vyšší samovybití než u NiCd a navíc jsou mnohem citlivější na nabíjení (akumulátor se zahřívá a dlouho se nabíjí) a vybíjecí proudy (při opakované vysoké zátěži se snižuje životnost). Je nutné je skladovat při nižších teplotách, aby nedošlo k poklesu kapacity. Teď je ve většině aplikací NiMH akumulátor nahrazován lithiem-iontovým [17,21].

2.2.4 Lithium-polymer (Li-pol)

Narozdíl od ostatních typů baterií nemá Li-pol tekutý elektrolyt. Původně to byl suchý polymer, který není vodivý a umožňoval výměnu lithných iontů mezi elektrodami. Nebylo tedy nutné použít separátor. Největší nevýhodou těchto suchých elektrolytů byla právě jejich nízká konduktivita z důvodu vysokého vnitřního odporu. Pro zvýšení konduktivity se proto přidává ještě gelový elektrolyt. Tento hybridní systém se dnes používá ve většině aplikací, hlavně u mobilních telefonů.

Spoustu vlastností má Li-pol podobné jako klasický lithium-iontový akumulátor. Předpokládalo se, že ho plně nahradí. Ukázalo se však, že výroba je mnohem složitější a kapacita je oproti klasickému li-ion akumulátoru nižší. Jeho výroba je stále drahá. Jedinými výhodami tak zůstávají především lehkost a tvarovatelnost. Jejich tloušťka může být tak nízká, jako je kreditní karta. Proto se uplatňují právě v mobilních telefonech, kde je dnes požadován co nejtenčí profil. Takový tenký profil můžeme vidět na Obr. 2-4 [17,22].



Obr. 2-3 Složení Li-pol akumulátoru [20]

Tab. 2-1 Porovnání sekundárních článků [23,24,16]

Typ	Olověný	NiCd	NiMH	Li-ion	Li-pol
Gravimetrická energetická hustota [Wh/kg]	30-50	45-80	60-120	90-250	100-130
Volumetrická energetická hustota [Wh/l]	30-100	80-230	220-370	320-510	310-360
Jmenovité napětí [V]	2	1,2	1,2	3,6-3,7	3,6
Životnost [počet cyklů]	200-300	1000	300-500	500-2000	300-500
Samovybíjení [%/měsíc]	5	20	30	<5	10
Toxicita	Vysoká	Vysoká	Nízká	Nízká	Nízká
Cena za kWh [\$]	100-200	300-600	300-600	200-1000	400-1000
Maximální vybíjecí proud [C]	5	20	5	>20	>2

2.2.5 Výhody li-ion akumulátoru

- Vysoké pracovní napětí 3,7 V
- Vysoká energetická hustota až 250 Wh/kg
- Vysoká životnost až 2000 cyklů
- Nízké samovybíjení pod 5 % za měsíc
- Neobsahuje žádné toxické prvky (kadmium, olovo)
- Nízká hmotnost a lehká tvarovatelnost
- Bez paměťového efektu (oproti NiCd akumulátorům)
- Změna napětí v průběhu vybíjení je větší oproti NiCd nebo NiMH akumulátorům (možnost snadnější indikace stavu baterie) [5,16]

2.2.6 Nevýhody li-ion akumulátoru

- Velice náchylné na podvybíjení a přenabíjení (potřeba řídicího obvodu – Battery Management System)
- Velký vnitřní odpor (10x vyšší než u NiCd)
- Vysoká minimální pracovní teplota -20 °C
- Vyšší cena, která ale každým rokem klesá
- Stárnutí lithium-iontového akumulátoru při skladování (doporučeno skladovat při 20 °C a nabití baterie asi 40 %) [5,16]

Battery Management System má mnoho funkcí u li-ion akumulátoru. Je absolutně nezbytný pro jeho správnou funkci a dlouhou životnost. První z funkcí je monitoring stavu nabití baterie. Kapacita nesmí spadnout pod určitou hodnotu, jinak je oživení baterie velice složité. Dále chrání akumulátor při nabíjení a vybíjení. Akumulátor je automaticky odpojen, pokud jsou překročeny limity nebo nastane nějaká chyba. To samé nastane, pokud BMS změří při běžném provozu zvýšení teploty nad limitní hodnotu nebo dojde k jakékoli jiné anomálii, která by mohla vést například až k explozi. Také může monitorovat celkové zdraví baterie (kapacita vlivem cyklování klesá) a vypočítat tak i životnost baterie v počtu cyklů. Odhadování stavu nabití a zdraví baterie je ale stále celkem nepřesné a nelze se na to plně spoléhat [15,25].

3. SYSTÉM LITHIUM IONT

3.1 Princip činnosti

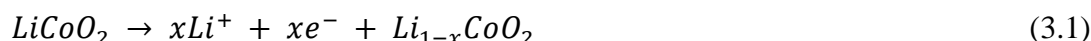
Lithium-iontový akumulátor je sekundární článek. Skládá se z kladné a záporné elektrody, mezi kterými probíhá pohyb lithných iontů přenášejících elektrický náboj. Mezi elektrodami se dále nachází elektrolyt, který zajišťuje přenos iontů, a separátor, který odděluje elektrody od sebe a zabraňuje tak jejich zkratu. Reakce, probíhající v lithium akumulátoru, je reverzibilní. Produkty chemické reakce lze zpět pomocí vnějšího elektrického zdroje změnit na reaktanty. Rozlišujeme tedy dvě fáze – nabíjení a vybíjení.

Záporná elektroda, označující se anoda, je běžně nalisována na měděný kolektor. Při nabíjení na ní dochází k redukci a při vybíjení k oxidaci. Kladná elektroda používá hliníkový kolektor a dochází na ní k opačným dějům než na záporné. Důvodem použití mědi pro kolektor záporné elektrody je její vysoký oxidační potenciál. Dokáže zvýšit své oxidační číslo až na Cu^{2+} přijmutím dvou valenčních elektronů bez vytvoření vrstvy oxidu na povrchu. Hliník naopak tvoří oxidy již při nízkém napětí, podporuje formování lithných sloučenin, a proto je záměrně používán jako kolektor kladné elektrody.

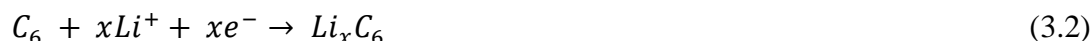
Při nabíjení přiložíme na kladnou elektrodu kladný potenciál a na zápornou záporný potenciál. Na kladné elektrodě dojde vlivem oxidace k odštěpení lithného iontu Li^+ , kterému říkáme host, protože je nositelem náboje. Tento iont putuje k záporné elektrodě, kde dochází k jeho redukci na Li^0 a je začleněn do struktury – většinou grafitu. Grafit má schopnost bezpečně opakovaně vkládat a vyjímat ionty lithia v rámci stovek cyklů. Tomuto jevu se říká interkalace. Při interkalaci Li^+ do vrstevové struktury grafitu nedochází ke změně jeho oxidačního čísla (C) a jeho struktura tak zůstává výchozí. Při vybíjení dochází přesně k opačnému ději.

V následujících rovnicích (3.1-3.6) jsou popsány chemické reakce probíhající na jednotlivých elektrodách v akumulátoru při nabíjení a vybíjení při použití LiCoO_2 jako katodového materiálu a grafitu jako anodového materiálu. Grafické znázornění tohoto typu akumulátoru je zobrazeno na Obr. 3-1 [16,2,5].

Nabíjení - kladná elektroda



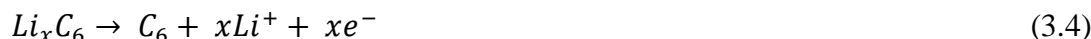
Nabíjení - záporná elektroda



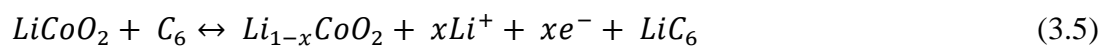
Vybíjení - kladná elektroda



Vybíjení - záporná elektroda

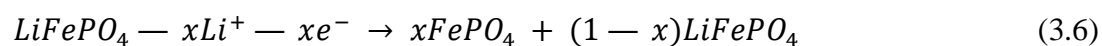


Souhrnná redoxní reakce

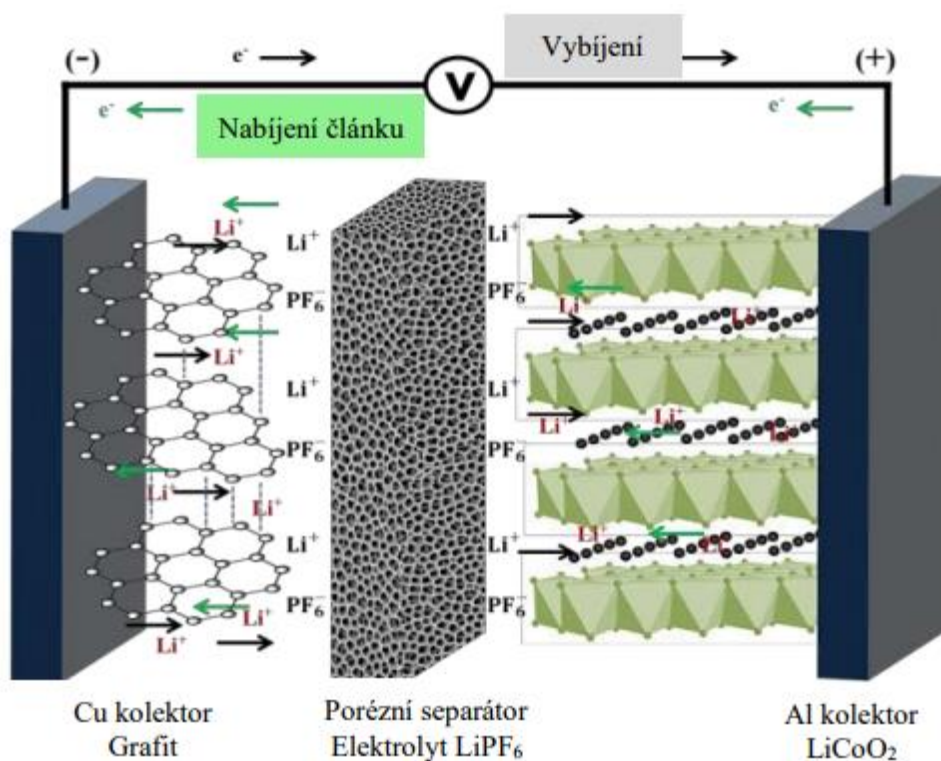
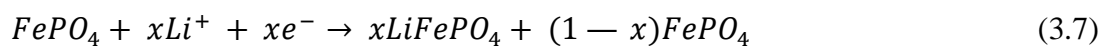


V dalších rovnicích (3.6-3.7) jsou popsány chemické reakce při nabíjení a vybíjení pokud vyměníme katodový materiál LiCoO_2 za LiFePO_4 [26].

Nabíjení



Vybíjení



Obr. 3-1 Operační princip lithium-iontového akumulátoru [2]

3.2 Nevratná kapacita a SEI vrstva

Při cyklování lithium-iontového akumulátoru dochází k nevratné ztrátě kapacity. Tato ztráta je převážně způsobena formováním povlaku materiálů na kladné a záporné elektrodě. Na kladné elektrodě je tento povlak zanedbatelný, a tak se budeme dále zabývat vrstvou, která se nachází mezi elektrolytem a zápornou elektrodou. Této vrstvě se říká Solid Electrolyte Interphase (dále SEI). Tato vrstva se formuje během prvních dvou cyklů, kterým se také říká formovací cykly. Již při prvním cyklu se spotřebuje až 10 % kapacity článku. Její složení závisí na použitých materiálech elektrod a elektrolytu.

SEI vrstva funguje jako selektivní membrána. Propouští lithné ionty, ale zároveň nepropouští elektrony, již interkalované v záporné elektrodě. Tím je zamezeno samovolné redukci a ztrátě náboje již uloženého v záporné elektrodě. SEI vrstva je tak esenciální pro správnou funkci lithium-iontového akumulátoru. Její nevýhodou je právě nevratná ztráta kapacity, která během života akumulátoru může dosáhnout až 50 %. Dochází ke spotřebovávání lithných iontů z kladné elektrody. Množství spotřebovaného lithia se odvíjí od velikosti plochy rozhraní záporná elektroda-elektrolyt, struktury a pórovitosti záporné elektrody. Spotřebu lithných iontů můžeme snížit lithiací záporné elektrody ještě před začátkem cyklování. Při formování SEI vrstvy tak dojde ke spotřebě lithných iontů již interkalovaných v záporné elektrodě a sníží se tím spotřeba lithných iontů z kladné elektrody.

Stabilita SEI vrstvy je také důležitým faktorem. Při tepelném namáhání akumulátoru může dojít až k jejímu popraskání. Dochází tak odhalení měděného kolektoru záporné elektrody. Tento nežádoucí efekt se začíná objevovat při teplotě 60 °C a roste s každým dalším stupněm Celsia. Při opětovném cyklování dochází k obnově vrstvy za spotřeby dalších lithných iontů z kladné elektrody. Tím se opět zvyšuje nevratná kapacita, která závisí na velikosti plochy odhaleného kolektoru.

SEI je stále považována za jednu z nejdůležitějších, ale nejméně porozuměných složek v lithium-iontových akumulátorech, přestože bylo vynaloženo značné úsilí k objasnění jejího složení a funkce. Je všeobecně známo, že SEI má tloušťku přibližně 10–50 nm, obsahuje anorganické soli s degradovanými karbonátovými molekulami (semikarbonáty a polymery) a zabraňují další degradaci rozpouštědla jako elektronický izolátor a zároveň usnadňuje transport Li^+ jako elektrolyt. Přesná struktura, složení a funkční mechanismy SEI však stále zůstávají předmětem diskuse.

Složení SEI vrstvy závisí především na použitých aprotických rozpouštědlech v elektrolytu. Nejpoužívanějšími rozpouštědly v lithium-iontových akumulátorech jsou etylen-karbonát (EC) a dimethyl-karbonát (DMC) a jejich vzájemná směs v poměru 50% EC a 50% DMC. V případě EC je SEI vrstva složena především z Li_2O (oxid lithný) a Li_2CO_3 (uhličitan lithný). Dalšími složkami jsou uvězněné plyny C_2H_4 (Ethen), CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý). Nejprve se vytvoří LiEDC (dilithium ethylene dicarbonate), který je pouze meziproduktem. Ten se pak dále rozkládá v závislosti na množství dostupných atomů lithia. Při velkém množství lithia se LiEDC skoro okamžitě rozkládá na Li_2O . Ethen a oxid uhličitý se reakcí s lithiem rozpadají na hydrokarbidové plyny. Meziprodukty těchto reakcí dále reagují s lithiem za vzniku dalších lithných solí Li_2CO_3 a Li_2O . Když použijeme DMC jako elektrolyt, tak se SEI skládá z Li_2O , $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$, Li_2CO_3 , LiCH_3 a z LiOCH_3 . Nejvyšší zastoupení vykazuje právě poslední jmenovaný LiOCH_3 . Ten vzniká spolu s CO již při první disociaci. Záleží však na ostatních parametrech reakce. Další vzniklé produkty závisí na reakci lithného iontu s atomem uhlíku v molekule DMC a přítomnosti dostatečného množství lithia. Li_2CO_3

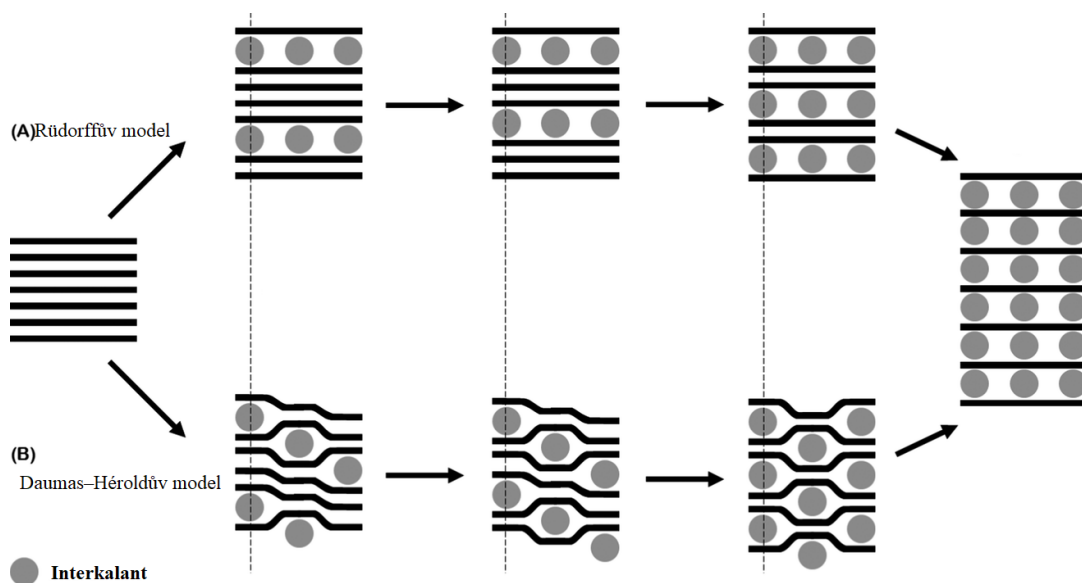
vzniká, pokud jsou dva lithiové atomy nahrazeny methylovými radikály. $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$ vzniká náhradou jednoho radikálu. Dále vznikají plyny C_2H_4 a C_2H_6 , ten však vzniká jen ve velmi malém množství. Posledním typem je směs EC a DMC v poměru 1:1, kde probíhá rozkladem reaktantů ve velké míře Li_2O [2,5,16,27].

3.3 Interkalace lithných iontů a vznik sloučeniny LiC_6

Při nabíjení lithium-iontového akumulátoru dochází na záporné elektrodě k jevu zvaném interkalace. Jednotlivé lithné ionty difundují do struktury grafitu a zároveň dochází k jejich redukci. Při interkalaci dochází ke změně objemu grafitového materiálu a při deinterkalaci k opětovnému smrštění. Interkalované ionty se transportují mezi grafenové vrstvy, čímž vzniká nestechiometrická sloučenina LiC_6 . Tomuto procesu se říká stacking. Interkalační vlastnosti grafitu jsou závislé především na poloze jednotlivých grafenových rovin, které jsou popsány v kapitole 3.1.

Společně se sloučeninou LiC_6 vzniká mnoho dalších forem, které můžeme souhrnně označit jako LiC_x . Tyto sloučeniny můžeme rozdělit na hypotetické a stabilní. Hypotetické fáze vznikají přechodně a za normálních podmínek nejsou stabilní. Mezi hypotetické sloučeniny patří LiC_2 , LiC_4 a LiC_8 . LiC_2 má nejvyšší teoretickou kapacitu až 1116 mAh/g, bohužel se ale hned rozpadá. Mezi stabilní sloučeniny patří kromě LiC_6 , která má nejvyšší kapacitu ze všech stabilních sloučenin 372 mAh/g, LiC_{12} a LiC_{18} . Při interkalaci lithia do grafitového materiálu proniknou ionty jen do určité hloubky. Nejbližší k elektrolytu se nachází oblast složená z LiC_6 , postupně se koncentrace lithných iontů snižuje přes LiC_{12} až k LiC_{18} . V určité hloubce se nachází jen čistý grafit bez přítomnosti lithných iontů.

Dnes existují dva modely, podle kterých se předpokládá, že vnikají lithné ionty do struktury grafitu. Rudorffův model a Daumas–Hérolův model. Daumas–Hérolův model popisuje, že se grafenové vrstvy při posunu lithných atomů vlivem určitého mechanického stresu deformují. Lithný iont je tak obepnut grafenovými vrstvami. Rudorffův model s touto deformací nepočítá. Grafitová struktura je dle tohoto modelu pevná a lithné ionty vnikají vždy mezi jednotlivé vrstvy, dokud nejsou jedna po druhé postupně plně obsazeny, jak můžeme vidět na Obr. 3-2 [5,28,29].



Obr. 3-2 Modely interkalace iontů do grafitu [29]

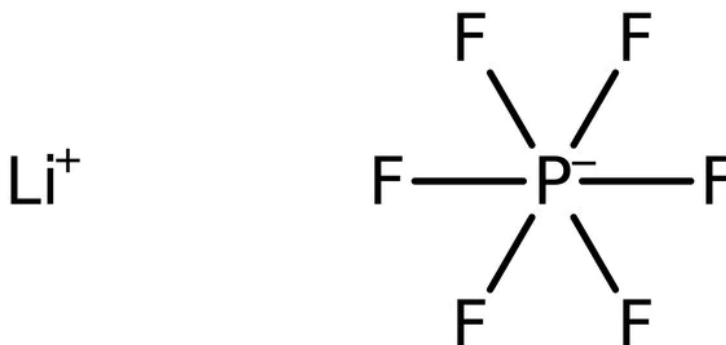
3.4 Elektrolyt

Elektrolyt slouží jako zprostředkovatel přenosu iontů mezi elektrodami. Používá se několik typů elektrolytu: kapalný, gelový a suchý. Kapalné elektrolyty jsou organického původu, skládají se z lithných solí a rozpouštědel jako je například ethylen-karbonát (EC). Použitím více druhů karbonátů můžeme modifikovat vodivost a teplotní rozsah, při kterém je akumulátor schopný pracovat. Přidáním dalších solí je možno snížit množství vznikajícího plynu a zlepšit cyklování při vyšších teplotách. Během stárnutí akumulátoru dochází k vysychání tekutého elektrolytu a tím se celkově snižuje schopnost správné funkce akumulátoru. Gelové elektrolyty nedosahují potřebné úrovně vodivosti, a tak je nutné přidat mnoho příměsí pro správnou funkci. Příkladem použití je lithium-polymerový akumulátor. Suché elektrolyty se stávají vodivými jen při zvýšených teplotách, a tak už se dnes nepoužívají v komerčních aplikacích.

Bezpečnostním problémem je hořlavost elektrolytu. Probíhá výzkum, který se soustředí na vývoj nových elektrolytů, které by byly méně hořlavé nebo vůbec. Uvažuje se i o použití anorganických iontových kapalin. Výzkum se dále zaměřuje také na snížení pracovní teploty akumulátoru.

Elektrolyt není během cyklování stabilní. Část je spotřebovávána na tvorbu SEI vrstvy. SEI vrstva se tvoří především na záporné elektrodě a permanentně snižuje kapacitu akumulátoru, viz kapitola 3.2. Na kladné elektrodě dochází k oxidaci elektrolytu za dalšího snížení celkové kapacity akumulátoru. Tyto probíhající reakce lze optimalizovat použitím příměsí, především aprotických rozpouštědel. Každý výrobce používá svou směs a její složení je většinou obchodním tajemstvím. Nejpoužívanějším elektrolytem v lithium-iontových akumulátorech je sůl lithium-hexafluorfosforečnan (LiPF_6), který má velice dobrou rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Jeho struktura je zobrazena na Obr. 3-3.

Nejpoužívanějšími rozpouštědly jsou EC (Ethylen-karbonát) a DMC (Dimethyl-karbonát), popřípadě jejich směs 1:1. EC je málo toxické rozpouštědlo. Je to bezbarvá látka bez zápachu, disponuje vysokou permitivitou a dobrou rozpustností ve vodě. Naproti tomu DMC není toxické vůbec. Je také bezbarvé a bez zápachu. Jeho nevýhodou je vysoká těkavost při pokojové teplotě. Dalším velice známým je VC (Vinylén karbonát), který prodlužuje životnost a zabezpečuje správnou funkci při vyšších teplotách. Zároveň zachovává nízkou rezistivitu v akumulátoru během cyklování bez nežádoucí oxidace elektrolytu na kladné elektrodě [2,30,31].



Obr. 3-3 Struktura LiPF_6 [32]

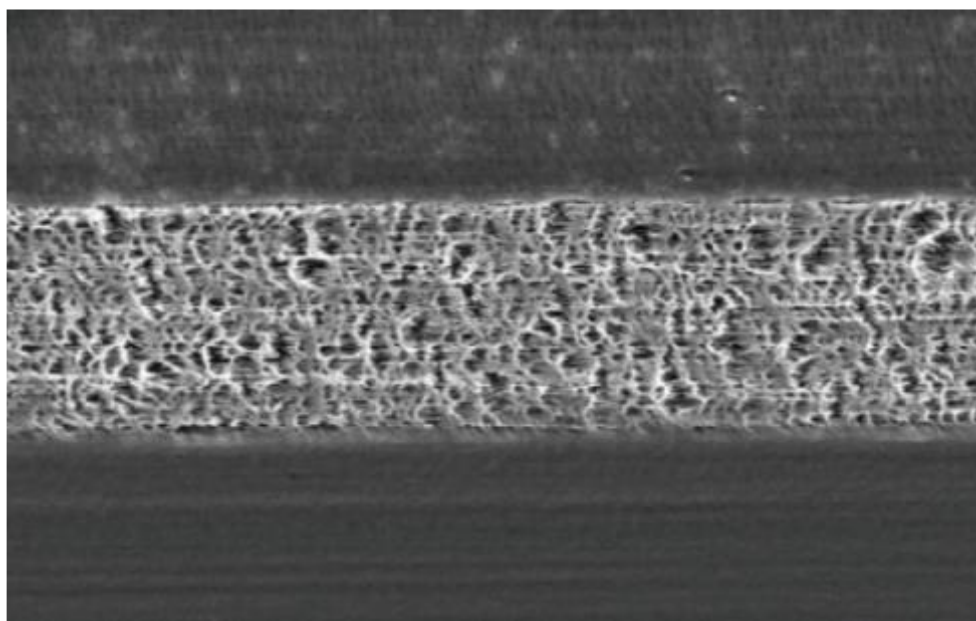
3.5 Separátor

Separátor izoluje obě elektrody a zároveň zajišťuje průchod iontů mezi nimi. Je nasáknut vodivým elektrolytem. Jedná se o nevodivý porézní materiál. Může přes něj ale procházet malé množství proudu při samovybíjení. Dochází tak ke ztrátě kapacity během dlouhého skladování. Velikost jeho pórů se pohybuje mezi 30 a 100 nanometry a doporučená poréznost je 30-50 %. To zaručuje dostatečné množství kapalného elektrolytu v separátoru. Nejpoužívanějším materiálem je polyolefin. Tento materiál má výborné mechanické vlastnosti, dobrou chemickou stabilitu a je relativně levný. Polyolefin patří mezi polymery, který se vyrábí z olefinu polymerací olefin ethylenu.

Důležitou funkcí separátoru je funkce pojistky. Při vysoké teplotě dochází k tavení separátoru a k uzavření pórů ve struktuře, kterými pronikají ionty. Dochází tak zastavení funkce akumulátoru. Bez této pojistky by mohlo dojít i ke vzplanutí. Například u polyethylenu dochází k tavení separátoru při teplotě 130 °C. Polyethylen je nejpoužívanějším materiál u mobilních telefonů. Většinou obsahují jednu vrstvu polyethylenu. U speciálních aplikací se začala používat trojvrstvá struktura složená ze dvou vrstev polypropylenu a jednou vrstvou polyethylenu mezi nimi. Při zahřívání nejprve dojde k tavení PE při teplotě 130 °C a vrstvy PP zůstanou porézní až do teploty 155 °C. Tato konfigurace zajišťuje zvýšenou bezpečnost u použití systémů s více články. Struktura třívrstvého separátoru je zachycena na Obr. 3-3.

V roce 2008 se začaly používat separátory s keramickým povlakem. Keramika nepodléhá tavení a úroveň bezpečnosti akumulátoru je tak mnohem vyšší. Používá se například u katodových materiálů s vyšším napětím (LCO s napětím 4,4 V maximálně) v kombinaci s PP a PE.

Separátory jsou tenčí a tenčí. Dnes je nejběžnější tloušťka kolem 20 μm , ale můžeme se setkat i s 12 μm . Separátor tak tvoří pouze 3 % celkové hmoty článku. U takto nízkých hodnot je potřeba velice kvalitního materiálu. Póry musí být konzistentně rozprostřeny po celém povrchu a také musí být kompatibilní s elektrolytem pro dosažení rovnoměrného nasáknutí. Na suchých místech dochází ke zvyšování teploty a lokálnímu zvýšení odporu, což může vést až k selhání článku [33].



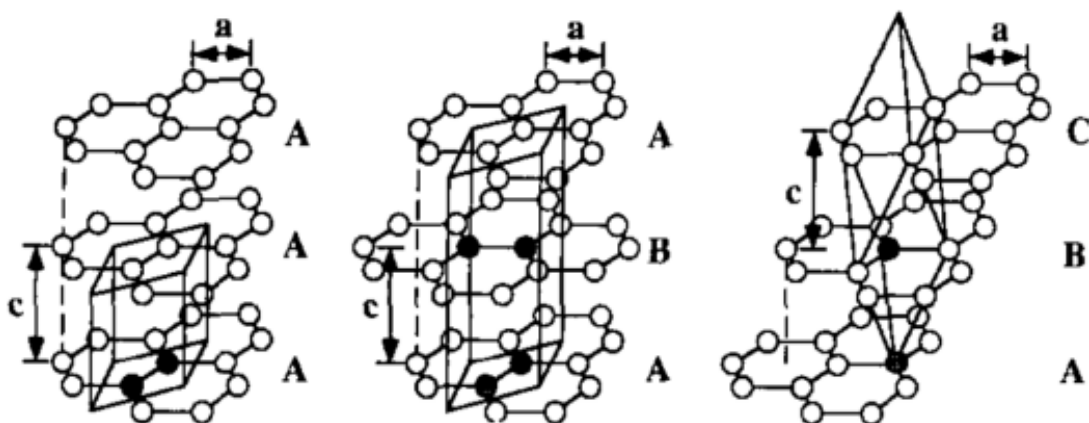
Obr. 3-4 Struktura PP/PE/PP [2]

4. ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY LI-ION AKUMULÁTORŮ

4.1 Grafit

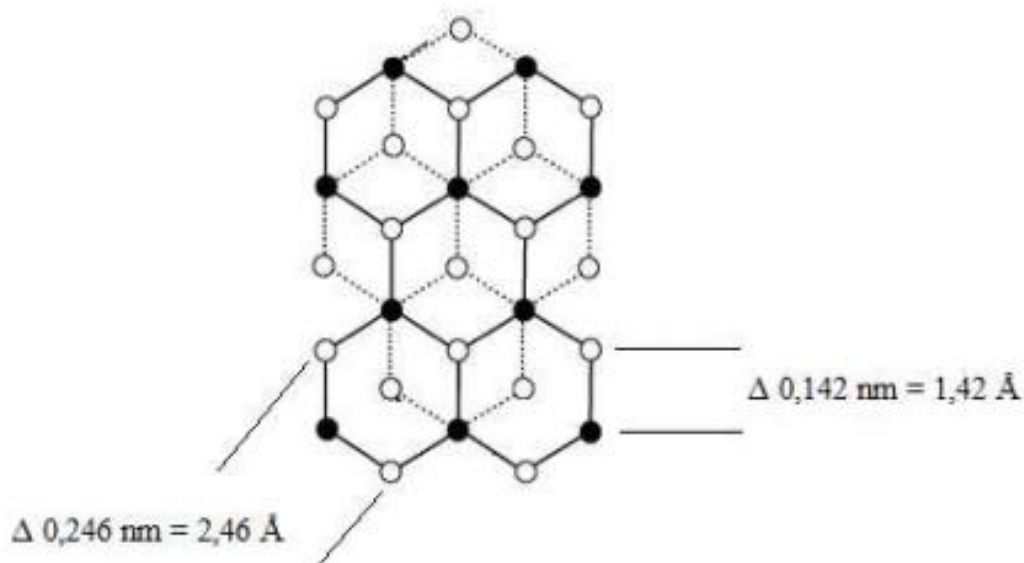
Uhlík se vyskytuje ve dvou krystalických formách. Jednou z nich je právě grafit, někdy také tuha. Je to polymorfní forma uhlíku. Je velice chemicky stálý a má vysoký bod tání. Grafit je dnes nejpoužívanějším materiálem pro záporné elektrody lithiium-iontových akumulátorů. Je tomu tak z několika důvodů. V jeho prospěch hovoří například nízká změna objemu při nabíjení a vybíjení, nízká cena nebo i vysoká poréznost. Jeho teoretická kapacita je 372 mAh/g. To je určeno tím, že na šest atomů grafitu se váže jeden atom lithia.

Struktura grafitu je hexagonální krystalová. Tudíž spolu jednotlivé atomy uhlíku svírají úhel 120° . Celková struktura se skládá z grafenových vrstev, které jsou položeny na sebe. Existuje několik možností, jak mohou být vůči sobě tyto vrstvy orientovány. Označují se pomocí písmen ABC. První z nich je AAA, kdy jsou jednotlivé atomy a vrstvy umístěny přesně nad sebou. Tato forma je nejméně stabilní a rozpadá se na jiné, dále zmíněné. Nejstabilnější strukturou je ABAB, kde je vrstva B posunuta oproti vrstvám A o určitý vektor. Je to energeticky nejvýhodnější struktura, kterou také nazýváme Bernalova struktura. Poslední strukturou je ABC, kterou můžeme také nazvat klencovou strukturou. Všechny vrstvy jsou zde posunuty o určitý stejný vektor. Jednotlivé druhy struktur si můžeme prohlédnout na Obr. 4-1. Grafenové vrstvy jsou mezi sebou vázány Van der Waalsovými silami. Jsou to slabé elektrostatické síly o velikosti 0,2 eV/atom. Atomy uhlíku jsou mezi sebou spojeny kovalentní vazbou o vzdálenosti 0,142 nm s hybridizací sp^2 , jak je znázorněno na Obr. 4-2 [5,34,35,36,37].



Obr. 4-1 Možnosti uspořádání grafenových struktur [37]

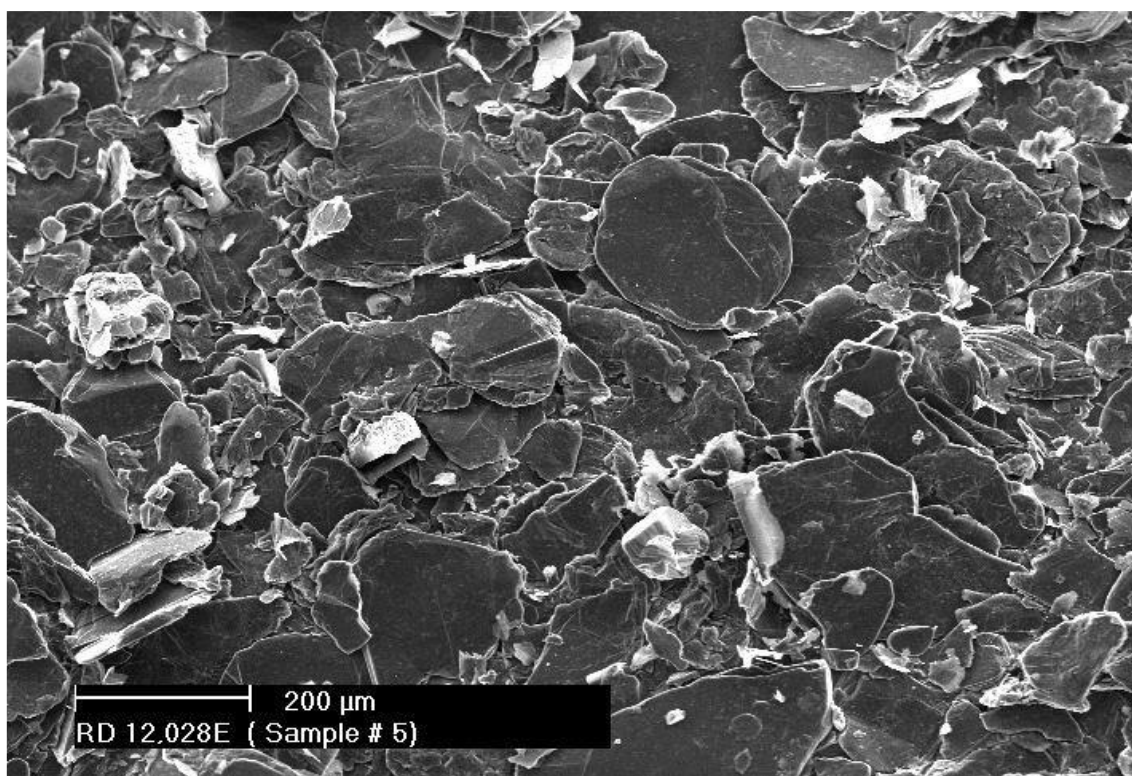
Grafit se vyskytuje v několika druzích. Základná rozdělení je na přírodní a syntetický. V lithium-iontových akumulátorech se používá grafit přírodní s co nejvyšší čistotou a nejnižší cenou. Syntetický grafit není tak vhodný, jelikož je nutné ho nejdříve upravit pomocí mnoha procesů, které jeho cenu prudce zvyšují. I po zpracování má stejné vlastnosti jako grafit přírodní, tudíž je jeho používání velice nevýhodné. Přírodní grafit můžeme dále rozdělit na několik druhů. Procesem purifikace můžeme přírodní grafit ještě vylepšit z hlediska vyšší elektrické a tepelné vodivosti [5,35,36,37,38].



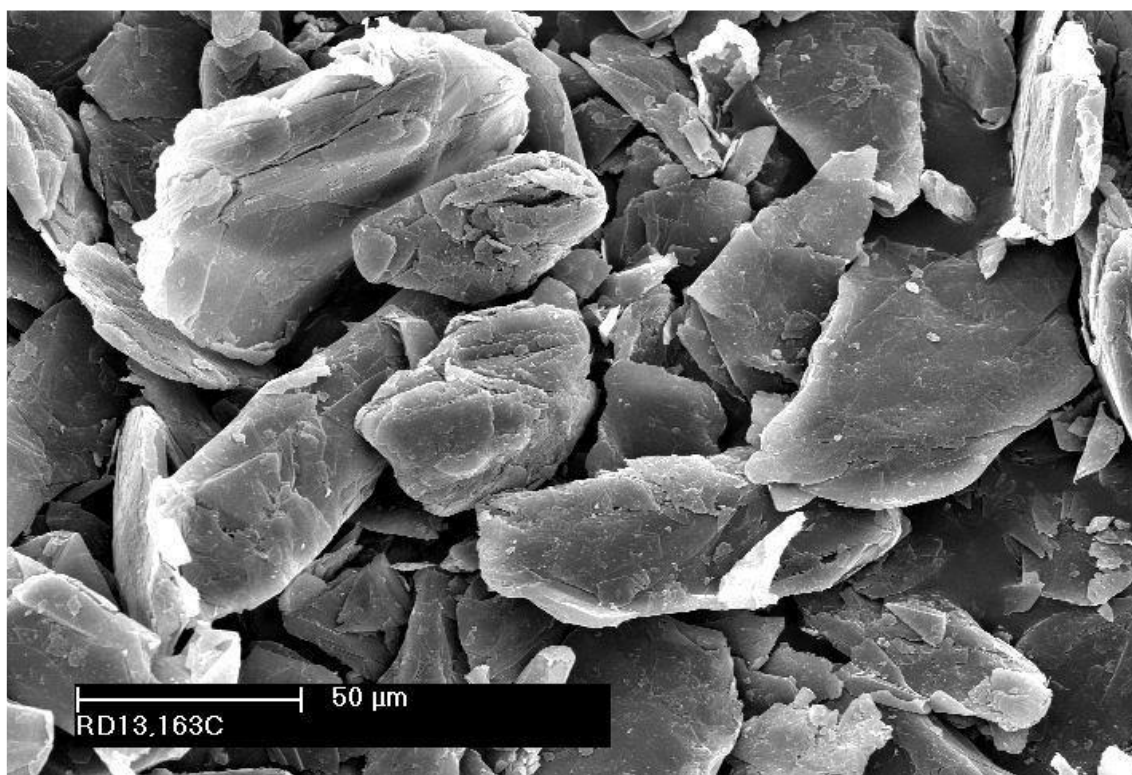
Obr. 4-2 Vzdálenosti atomů uhlíku v grafenové vrstvě [5]

4.1.1 Přírodní vločkový grafit

Vločkový grafit je nejvíce zastoupenou variantou v přírodě. Jeho podíl na trhu je přibližně 40 %. Skládá se z vloček, jejichž velikost se pohybuje od 2 μm do 800 μm . Velikost těchto vloček je velice důležitým parametrem, který ovlivňuje vlastnosti materiálu a také jeho cenu. S velikostí vloček roste jeho cena. Těží se hlavně v USA, Rusku, Číně a Africe. Při těžbě je nejdůležitější získat materiál s co největšími vločkami. Během zpracování lze velikost snížit, ale nikdy ne naopak. Komerčně prodáváný vločkový grafit může dosahovat čistoty až 99,5 %. Má dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, chemickou stálost, malou srážlivost a teplotní expanzi. Z 80-98 % může obsahovat krystalickou strukturu. Jeho strukturu zachycena pomocí SEM na Obr. 4-3 [39,5,16].



Obr. 4-3 SEM snímek vločkového grafitu [39]



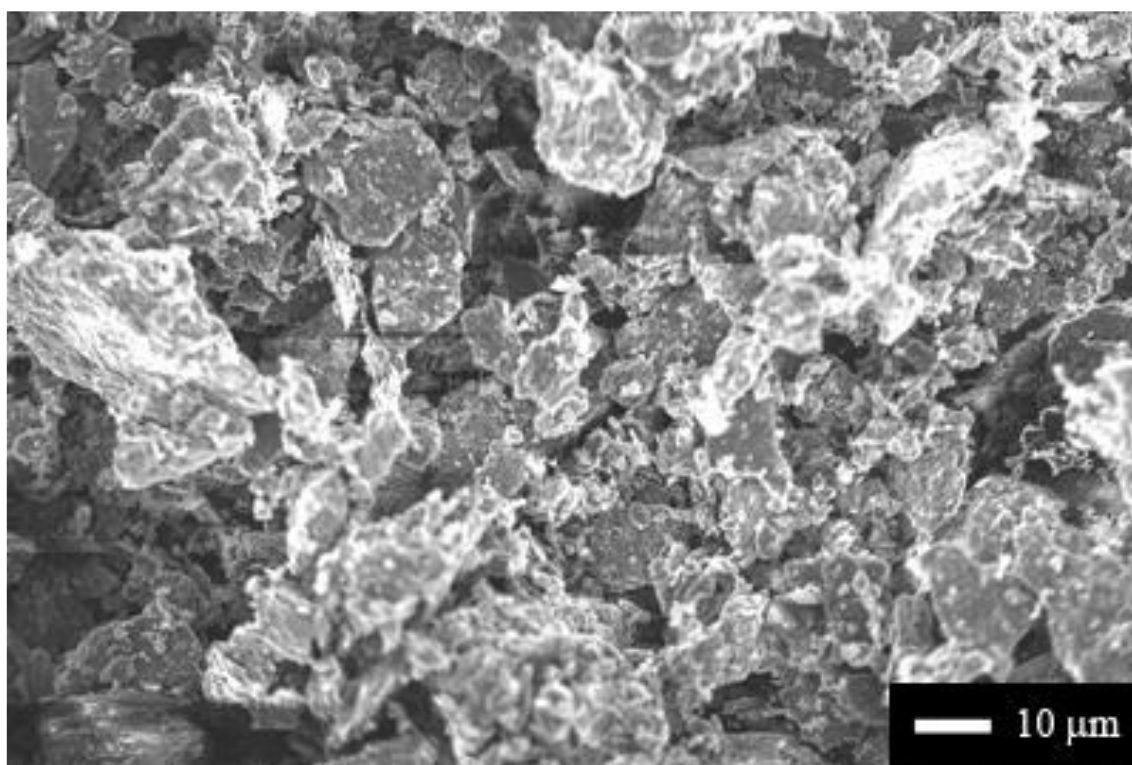
Obr. 4-4 Struktura žilního grafitu [40]

4.1.2 Přírodní žilní grafit

Jedná se o nejvzácnější a nejdražší formu přírodního grafitu. Už v přírodě se nachází ve velmi vysoké čistotě 90-99,5 %. Není ho tak nutné při výrobě tolik zpracovávat a je tím pádem výrobci preferován kvůli sníženým nákladům. Jeho těžba probíhá především na Srí Lance, a proto se mu v angličtině někdy říká „Sri Lankan graphite“ nebo „Ceylon graphite“. Struktura žilního grafitu je na Obr. 4-4 zachycena pomocí SEM [5,40].

4.1.3 Přírodní amorfnní grafit

Z hlediska tepelné a elektrické vodivosti se jedná o nejméně kvalitní přírodní grafit. Jeho cena je tak nejnižší a zastoupení na trhu je přibližně 60 %, což znamená, že se jedná o nefrekventovanější variantu. Není u něj patrná charakteristická grafitová krystalová struktura, a proto se mu někdy říká mikrokrytalický. Obsahuje velice malé krystalky, které nelze vidět pouhým okem nebo klasickým optickým mikroskopem. Tato struktura je zachycena na Obr. 4-5. Dosahuje čistoty 75-85 % a obsahuje vysoké množství popela. V lithium-iontových akumulátorech se nepoužívá jako záporný elektrodový materiál, ale přidává se do aktivní elektrodové hmoty pro zvýšení vodivosti. Získává se z antracitových slojí [16,41].



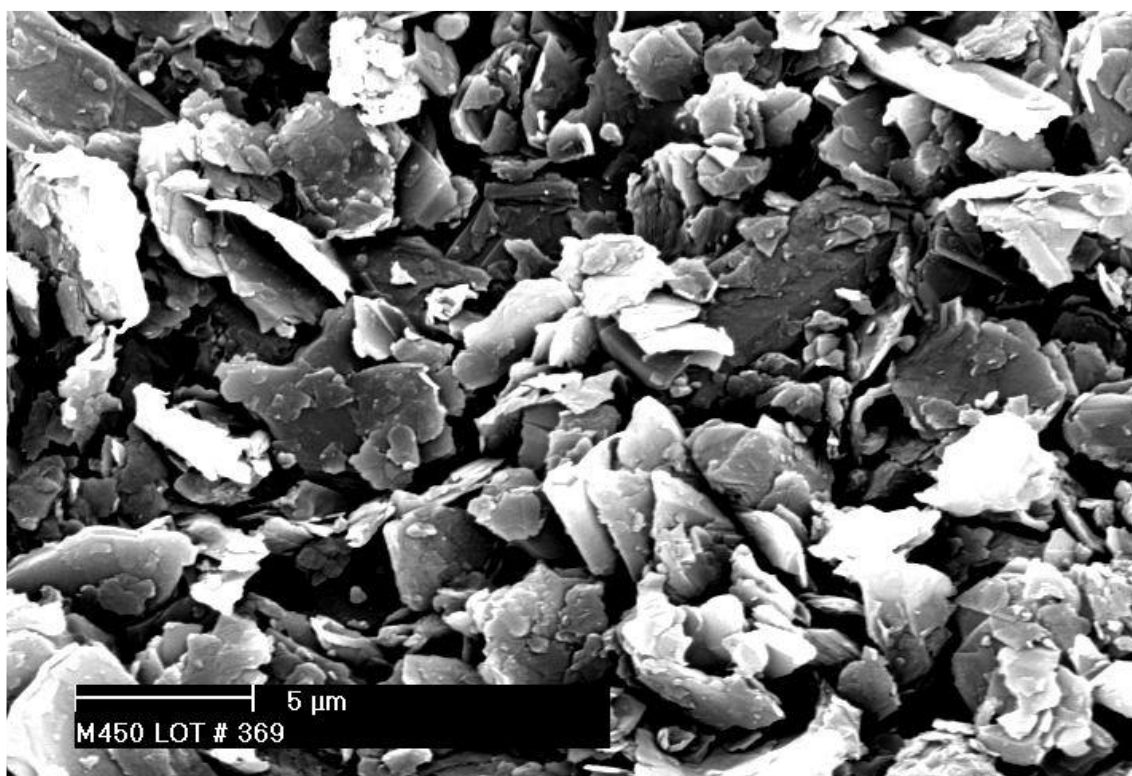
Obr. 4-5 Struktura amorfnního grafitu [41]

4.1.4 Syntetický grafit

Syntetický grafit se v přírodě nevyskytuje a vyrábí se uměle z jiných uhlíkových materiálů. Tato výroba je ale velice drahá, protože se skládá z mnoha kroků. Syntetický grafit tudíž většinou najde uplatnění v aplikacích, kde tolik nezáleží na ceně. Předpoklad je, že v lithium-iontových akumulátorech se bude nadále používat přírodní grafit díky své nízké ceně. Materiály, které jsou základem pro výrobu, nazýváme prekurzory. Tyto prekurzory můžeme dál rozdělit na měkký a tvrdý uhlík, podle toho, jak snadno je lze grafitizovat. Procesem grafitizace lze pomocí teploty dosáhnout anizotropní krystalové struktury. Pro tento proces se dá použít pouze měkký uhlík (coke). Coke lze dále rozdělit na petroleum coke, carbon black, pitch coke a needle coke podle struktury a složení.

Pro výrobu syntetického grafitu můžeme tedy použít několik prekurzorů. Nejpoužívanějším je ale petroleum coke. Ten získáváme jako odpadní produkt při zpracování surové ropy, kde se pomocí frakční destilace oddělují složky na základě rozdílné teploty varu. Po vyjmutí z těchto procesů je nutné produkt nejprve vysušit v pecích, jelikož obsahuje množství těkavých organických látek. Tyto látky se vrací do procesu zpracování ropy. Vysušený petroleum coke je poté zahříván v žíhacím bubnu. Tímto procesem získáváme tzv. green coke. Pokud ho chceme dál zpracovávat pro výrobu syntetického grafitu, tak musí podstoupit ještě proces kalcinace. Při kalcinaci se produkt zahřívá až na 1300 °C a všechny těkavé složky jsou odstraněny. Tímto je získán kalcinovaný petroleum coke, základní prekurzor pro výrobu syntetického grafitu.

Pro výrobu syntetického grafitu se používá proces grafitizace. Při teplotách nad 2500 °C se začíná utvářet konečná grafitová struktura. Tento proces trvá několik týdnů. Maximální teplota je dosažena vcelku rychle, ale samotné chlazení trvá mnohem déle. Následně je možné materiál upravit pomocí drcení, mletí a například přesívání, aby měl požadovanou morfologii pro zvolenou aplikaci. Snímek morfologie je na Obr. 4-6 [42,5].



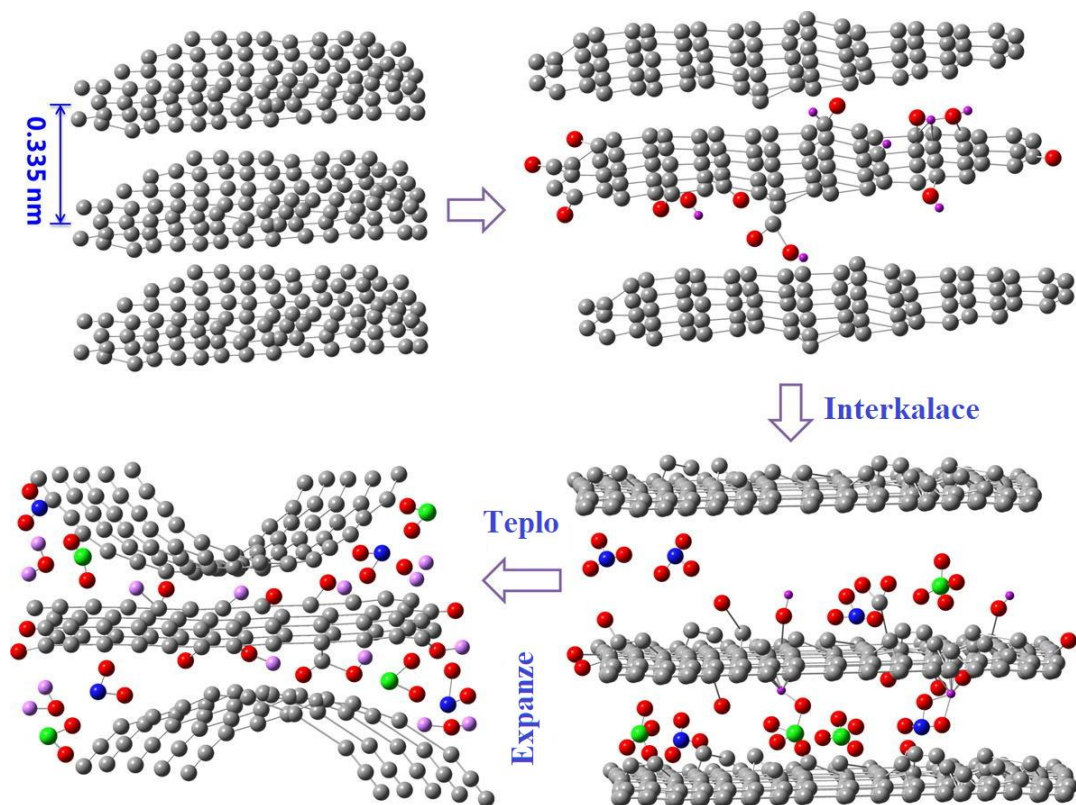
Obr. 4-6 Syntetický grafit pomocí SEM [43]

4.1.5 Expandovaný vločkový grafit

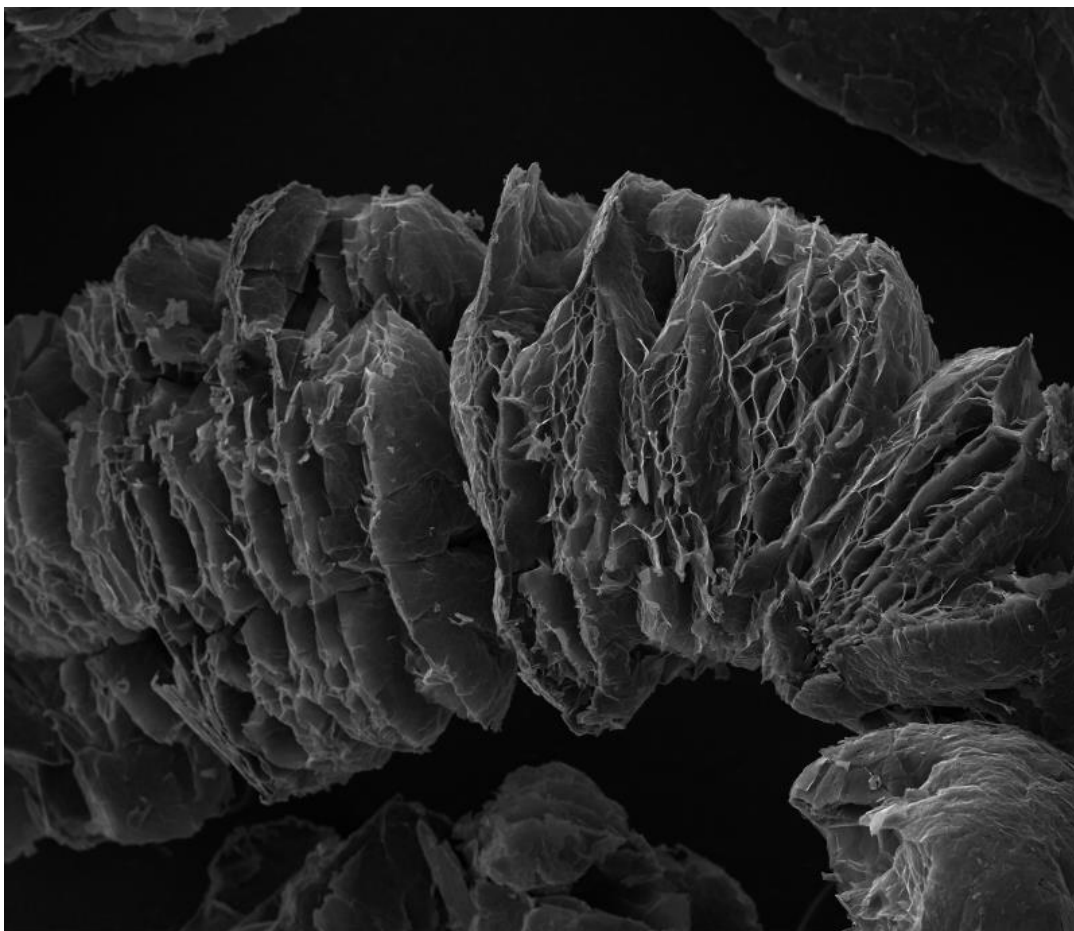
Expandovaný grafit je speciálně upravený vločkový grafit. Oproti klasickému vločkovému grafitu má mnohonásobně vyšší měrný povrch a objem. Toho je dosaženo aplikováním interkalátu mezi jednotlivé grafenové vrstvy. Interkalát je poté zahříván a dochází k expanzi. Jako interkalát se používá mnoho chemických látek jako halogeny, alkalické kovy, sulfáty, nitridy, organické kyseliny, chlorid hlinitý, chlorid železitý a jiné. Dále budeme uvažovat jako interkalační činidlo kyselinu sírovou H_2SO_4 . Interkalační činidlo aplikujeme do vysoce krystalického vločkového grafitu společně s oxidačními činidly. Reakcí grafitu s oxidačním činidlem dostáváme v povrchových grafitových vrstvách C^{+1} . Díky tomuto je snížena aktivační energie grafitu a snáze se pak redukuje pomocí aniontů (například SO_4^{-II}) interkalačních činidel. Takto upravený materiál je připraven na expanzi pomocí zahřívání.

Velice rychlým zahřátím na teplotu 800–900 °C se interkalát mezi grafenovými vrstvami mění z pevného nebo kapalného skupenství na plynné. Tímto se zvýší objem interkalátu až 1000krát a zvýší se tak i tlak působící na grafenové vrstvy. Grafenové vrstvy se pod tak velkým tlakem roztáhnou v ose z. Tento proces je znázorněn na Obr. 4-7, kde vidíme jednotlivé grafenové vrstvy, mezi které jsou aplikována interkalační a oxidační činidla. Poté dochází vlivem tepla k expanzi a jednotlivé vrstvy jsou od sebe tlakem vzniklých plynů otaženy. Výsledný materiál má menší hustotu, 10krát větší měrný povrch a až 300krát větší objem. Ne všechny materiály ale expandují stejně. Záleží především na velikosti vloček a náběhu teploty při zahřívání. Prudké zvýšení teploty je esenciální pro velké zvýšení objemu. Čím nižší je teplota, tím více času má vzniklý plyn uniknout mezi vrstvami grafenu ven z materiálu. Nastává tak menší expanze než námi požadovaná nebo vůbec žádná. Velikost vloček je druhý důležitý parametr. Zjednodušeně lze říci, že s velikostí vloček roste i velikost expanze. Opět to souvisí s potřebným tlakem mezi jednotlivými vrstvami grafenu. Čím menší jsou vločky, tím více místa má plyn pro útek. Pomocí smíchání materiálů s různou velikostí tak můžeme ovlivnit objem výsledného materiálu [44,5].

Výsledný produkt je vysoce intumescentní forma grafitu, která se osvědčila v aplikacích, které zahrnují retardéry hoření, vysoce účinná těsnění, vodivá plniva, elektromagnetické pulsní a radiační stínění, slévarenské výrobky a mnoho dalších. V lithium-iontových akumulátorech dosahuje lepších výsledků než klasický vločkový grafit. Díky zvýšenému objemu a měrnému povrchu dokáže pojmout více lithných iontů při nabíjení akumulátoru. Na Obr. 4-8 máme SEM snímek výsledného expandovaného grafitu, kde lze jasně vidět nabobtnalé vločky materiálu [44].



Obr. 4-7 Znázornění procesů při výrobě expandovaného grafitu [45]

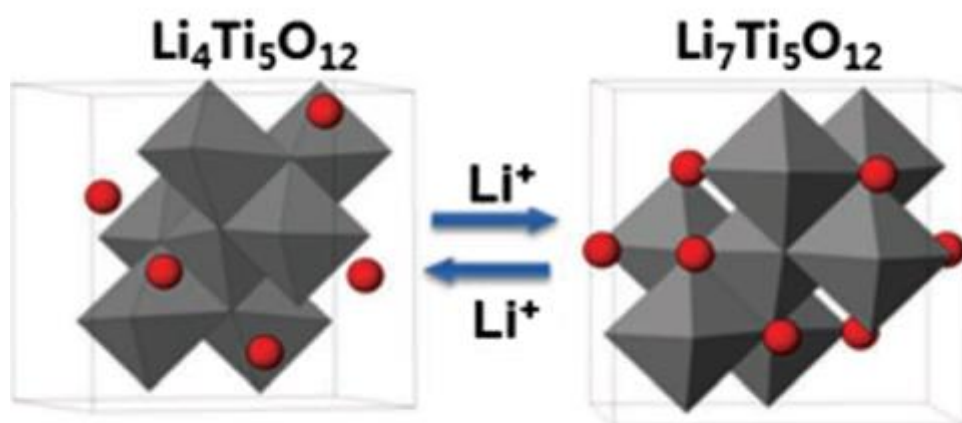


Obr. 4-8 SEM snímek expandovaného grafitu [46]

4.2 Lithium-titanát (LTO)

LTO je dnes jedním z nejlepších alternativních materiálů pro zápornou elektrodu u bezpečných a spolehlivých lithium-iontových akumulátorů. U LTO probíhá lithiová interkalace na vysokém potenciálu (1,5 V vs. Li^+/L), při kterém nedochází k redukci elektrolytu a tím pádem nevzniká SEI vrstva. SEI vrstva je u interkalace do grafitu esenciální pro správnou činnost, ale při teplotách kolem 60 °C může vlivem exotermické reakce probíhající mezi elektrolytem a lithiovaným grafitem dojít až k explozi akumulátoru. Na druhou stranu je díky tomuto potenciálu výsledné pracovní napětí nižší než u grafitové anody. Dále má nižší teoretickou kapacitu 175 mAh/g oproti 372 mAh/g u grafitu. LTO má spinelovou strukturu, která dokáže přijmout jen 3 ionty lithia, které nahrazují ionty titanu a formuje se tak nová „rock-salt“ struktura. Tento proces je znázorněn na Obr. 4-9 a popsán zjednodušenou rovnicí poloreakce pro nabíjení a vybíjení v rovnici (4.1). Jednou z největších výhod je velice nízká změna objemu při interkalaci a deinterkalaci lithných iontů kolem 0,2 %, díky které dosahuje vysoké životnosti.

Přes všechny své nesporné výhody je stále zastoupení li-ion akumulátorů s LTO anodou velice nízké. Je to způsobeno převážně vysokou cenou a tak se používá jen u speciálních aplikací. Společně s LTO jako anodou se v dnešních lithium-iontových akumulátorech používají nejčastěji jako katodové materiály LMO (Lithium Mangan Oxid) nebo NMC (Nikl Mangan Kobalt). Tyto systémy mají nominální pracovní napětí 2,4 V a specifickou energii 50-80 Wh/kg, což je srovnatelná hodnota jako u NiCd akumulátorů. Disponují velice rychlým nabíjením a vysokým zatěžovacím proudem. Životnost může dosahovat až 7000 cyklů. Dnes se používají v elektricky poháněných vozidlech, nepřetržitých zdrojích proudu a například u solárně napájených lamp pouličního osvětlení [5,47,48,49].

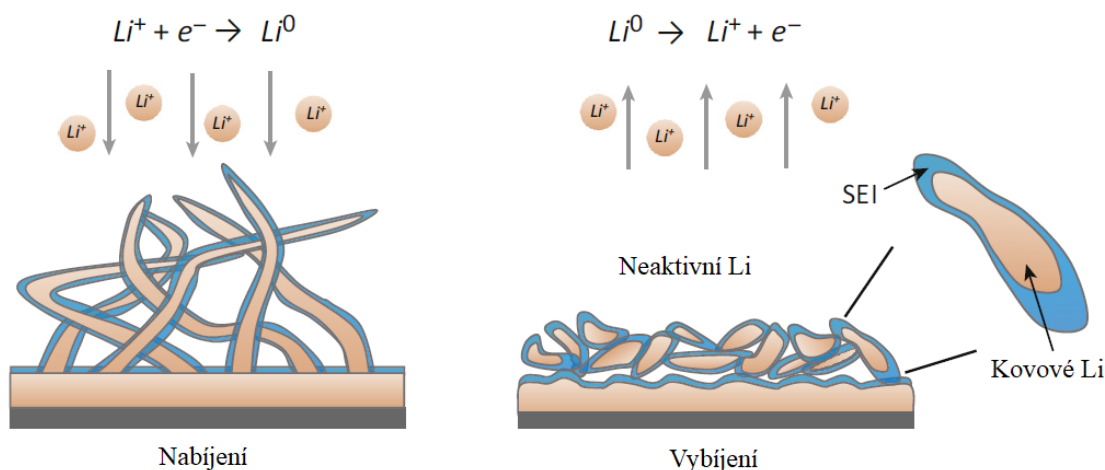


Obr. 4-9 Změna struktury LTO během interkalace lithných iontů [49]

4.3 Kovové lithium (Li-metal)

Kovové lithium je považováno za svatý grál mezi anodovými materiály. Kvůli své obrovské teoretické kapacitě 3860 mAh/g, což je desetinásobek teoretické kapacity grafitu, probíhá intenzivní výzkum tohoto materiálu již několik let. Existuje několik důvodů, proč se dnes kovové lithium komerčně nepoužívá. Jedním z nich je růst dendritů na anodě při nabíjení a vybíjení akumulátorů. S tím souvisí hlavně bezpečnostní problém možnosti vzniku zkratu. Zkrat může vzniknout poté, co dendrity proniknou přes separátor až ke kladné elektrodě. Akumulátor se poté nadlimitně zahřívá a může dojít až k explozi. Druhým důvodem je nízká coulombická efektivita a s tím související nízká životnost. Při cyklování je spotřebováváno jak kovové lithium, tak i elektrolyt, které vytváří neaktivní formy lithia, které můžeme vidět na Obr. 4-10. SEI vrstva patří mezi tyto formy. Vlivem vysokých objemových změn na anodě během cyklování dochází k praskání a znovuoobnovování SEI vrstvy, a tím se s každým cyklem spotřebovává další část elektrolytu a kovového lithia. Akumulátor tak velice rychle ztrácí svou kapacitu. V posledních letech se ukázalo, hlavně díky moderním technologiím (SEM, TEM), že je důležité se zaměřit hlavně na druhý uvedený problém.

Řešení těchto problémů je velice náročné. Z vědeckých materiálů lze vyčíst, že komerční úspěch kovového lithia je velice nepravděpodobný a vývoj se uchýlí jinam. I tak stále pobíhají studie, jak vlastnosti li-metal akumulátorů zlepšit. Cestou může být například vývoj nových elektrolytů, které mají vliv na formování a vlastnosti SEI vrstvy, která se zdá být klíčová při funkci li-metal akumulátoru. Dalším směrem může být výměna tekutého elektrolytu za pevný, který mechanicky zabrání vzniku dendritů na anodě. Nejnovějším přístupem je depozice umělé SEI vrstvy již při výrobě akumulátoru, která by pak společně například s novým elektrolytem zcela zabránila jak mechanickým, tak chemickým nežádoucím procesům [49,50,51,52].

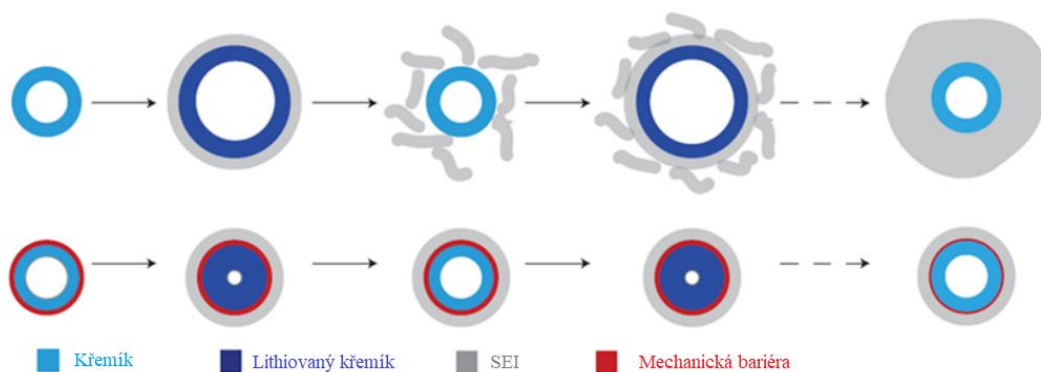


Obr. 4-10 Tvorba dendritů a formování neaktivního Li během cyklování [51]

4.4 Křemík

Křemík je druhým nejčastěji se vyskytujícím prvkem v zemské kůře, není ekologicky závadný a je relativně levný. Z těchto důvodů a hlavně kvůli vysoké kapacitě 4200 mAh/g je považován za velice perspektivní materiál pro anodu li-ion akumulátoru. Křemík má pracovní potenciál 0,4 V vs. Li^+/Li , který zajišťuje vysokou energetickou hustotu a dobrou bezpečnost. Hlavním problémem křemíkového materiálu je vysoká objemová změna při lithiaci a delithiaci až 400 %. Následkem je velké mechanické namáhání, které vede k praskání elektrody. Díky neustálé změně objemu se také nestihne zformovat SEI vrstva a při každém cyklu spotřebovává další lithné ionty a elektrolyt na svoji obnovu. To vede ke snížení vodivosti a rychlé ztrátě kapacity během cyklování.

Ukázalo se, že cestou k překonání těchto problémů bude použití nanomateriálů. Prvním příkladem je použití nanojehliček Si, které rostou přímo na kolektoru z nerezové oceli. Díky nízkému průměru (do 250 nm) jednotlivých jehliček nedochází k praskání materiálu a zároveň dokážou zachovat elektrické spojení mezi elektrodami při nabíjení a vybíjení. Dále se můžou používat nanočástice krystalického křemíku o velikosti do 150 nm v průměru. Používají se také kompozity skládající se převážně z křemíku a nějaké formy uhlíku (nanotrubice, fullereny). V poslední době se věnuje pozornost složení jádro-obal, kde materiál v jádru poskytuje mechanickou podporu a efektivní transport elektronů a obal z křemíku akumuluje lithné ionty. Jako jádro se používají uhlíkové materiály, NiSi a TiC. Právě použitím nějakého typu duté struktury, která by kontrolovala expanzi křemíku při nabíjení a vybíjení, můžeme dosáhnout stabilního systému. Na Obr. 4-11 lze vidět, že pomocí dutých struktur lze zabránit nadměrné expanzi a nestabilní SEI vrstvě. Stále je ale potřeba velice intenzivní výzkum v oblasti způsobu syntézy nanočástic křemíku a způsobu jejich aplikace v záporné elektrodě. Výroba nanočástic je drahá a je potřeba ji optimalizovat pro velkovýrobu v rámci snížení nákladů [49,53,54].



Obr. 4-11 Lithiace dutých křemíkových materiálů [49]

5. MĚŘÍCÍ METODY

Pro měření proudových a kapacitních charakteristik materiálů je používán potenciostat-galvanostat od firmy BioLogic. Díky tomuto zařízení je možné přesně provádět elektrochemická měření. Přístroj se používá ve dvou až čtyřelektrodovém zapojení. Nejpoužívanější je tříelektrodové zapojení. Dvouelektrodové zapojení se používá například u měření výkonových akumulátorů, kde není potřeba vysoká přesnost. Čtyřelektrodové zapojení se používá v případě, že odpor mezi pracovní elektrodou a vzorkem není zanedbatelný [5,6].

Elektrody jsou pojmenovány podle svojí funkce:

- WE - Working Electrode (pracovní elektroda)
- RE - Reference Electrode (referenční elektroda)
- CE - Counter Electrode (protielektróda)
- SE - Sense Electrode (senzitivní elektroda)

5.1 Cyklická voltametrie (CV, OCV)

Cyklická voltametrie je jednou základních metod odvozenou z polarografie. Spočívá v nastavování potenciálu na pracovní elektrodě a sledování proudové odezvy na vzorku. Potenciál se pohybuje v určených mezích a určenou rychlostí. Výsledkem je polarizační křivka, což je závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Je z ní možno vyčíst proudotvorné reakce ve vzorku a jejich velikost.

Při CV se používá tříelektrodového zapojení, aby se minimalizoval odpor elektrolytu a elektrod. Napětí se měří mezi WE a RE, zatímco proud protéká mezi WE a CE. Na WE se přivádí napěťový impuls s předdefinovanou strmostí i maximální a minimální hodnotou napětí. V anodické části dochází k redukci oxidované složky, roste proud z nulové hodnoty, dokud dosáhne maxima daného kinetikou reakce. Po dosažení maxima proud klesá, protože je roztok v bezprostřední blízkosti elektrody ochuzován o oxidovanou složku. V katodické části dochází naopak k oxidaci redukované formy [2,16].

5.2 Galvanostatické cyklování (GC, GCPL)

Jedná se o simulaci cyklického nabíjení a vybíjení nezatíženého akumulátoru. Při měření probíhá vzorkem definovaná velikost proudu s potenciálovým omezením. Během cyklování probíhá zaznamenávání potenciálu nezatíženého článku tzv. Open Circuit Voltage (napětí naprázdno). Tato metoda udává informace o stabilitě systému, coulombické účinnosti, životnosti článku, středním napětí článku či měrné kapacitě. Při použití tříelektrodového zapojení se mezi WE a CE přivede konstantní proud a měří se napěťová odezva. Podle polarity proudu dochází k oxidaci nebo redukci [2].

5.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, díky které můžeme neinvazivně sledovat probíhající elektrochemické a fyzikální procesy v akumulátoru. Tato metoda je založena na průchodu sinusovým napětovým nebo proudovým signálem o malé amplitudě zkoumaným vzorkem, a následném vyhodnocení impedance v závislosti na frekvenci. Jedná se o velice citlivou metodu. Nejdůležitější částí je její vyhodnocení, které může být velice obtížné, jelikož výsledek je složen z mnoha odezev na procesy probíhající v akumulátoru. Je tak potřeba dokonale porozumět tomu, co přesně se v akumulátoru odehrává. Její výhodou je především nedestruktivní měření elektrochemických vlastností materiálů. Naopak její nevýhodou je potřeba ustáleného systému v průběhu měření, čehož je obtížné dosáhnout. Systém je citlivý na změny teploty, vliv venkovního šumu nebo nečistoty [16,55,56,57].

5.3.1 Základní princip

Základní princip spočívá v nastavení malého střídavého napětí o určité frekvenci a sledování proudové odezvy. Při měření se nemění amplituda nastavovaného signálu, ale frekvence. Amplituda je nastavena na ideální hodnotu – při příliš vysoké hodnotě může dojít k nevratným změnám materiálu a při nízké zase hrozí příliš velký vliv šumu na měření. Systém je proměřen širokým spektrem frekvencí, jelikož jednotlivé elektrochemické děje probíhají v určitém intervalu frekvencí. Je doporučeno měřit od vyšších frekvencí po nižší jako například od 1 MHz do 0,1 mHz. Pomocí poměru změny střídavého napětí a střídavého proudu získáme impedanci, která se skládá z amplitudy a fázového posuvu mezi napětím a proudem, který je právě závislý na aktuální frekvenci. Jedná se o komplexní veličinu, která je analogií k Ohmově zákonu, kdy je napětí poděleno proudem. Takto získáme závislost změny impedance systému na frekvenci. Odezva v podobě impedance je závislá na mnoha faktorech, jako je geometrie elektrody, difúzní procesy a například jevy na rozhraní elektroda-elektrolyt. Pro fyzikální interpretaci dat se používá aplikování náhradního fyzikálního modelu, který popisuje elektrochemické děje probíhající v systému. Pokud sledujeme elektrické veličiny, tak se jako vhodný obvod jeví obvod elektrický, složený z několika druhů prvků – ekvivalentní obvod. Na naměřená data se tento obvod tzv. fituje, aby se impedanční odezva systému co nejvíce shodovala s odezvou ekvivalentního obvodu. Správných konfigurací obvodu může být hned několik.

Aplikovaný sinusový signál je definován v závislosti na čase t :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t + \varphi_E) \quad (5.1)$$

kde E_0 je amplituda vstupního napětí, ω uhlová frekvence, t je čas a φ_E je fázový posun potenciálu. Proudová odezva je také závislá na čase a je definována:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi_I) \quad (5.2)$$

kde I_0 je amplituda proudové odezvy, ω uhlová frekvence, t je čas a φ_I je fázový posun proudu. Mezi aplikovaným napětovým signálem a signálem proudové odezvy je určitý fázový rozdíl, který je definován:

$$\theta = \varphi_I - \varphi_E \quad (5.3)$$

kde θ je fázový rozdíl mezi napětím a proudem. Pomocí vztahů (5.1), (5.2) a (5.3) lze vypočítat výslednou impedanci:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t + \varphi_E)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi_I)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t + \varphi_E)}{\sin(\omega t + \varphi_E + \theta)} \quad (5.4)$$

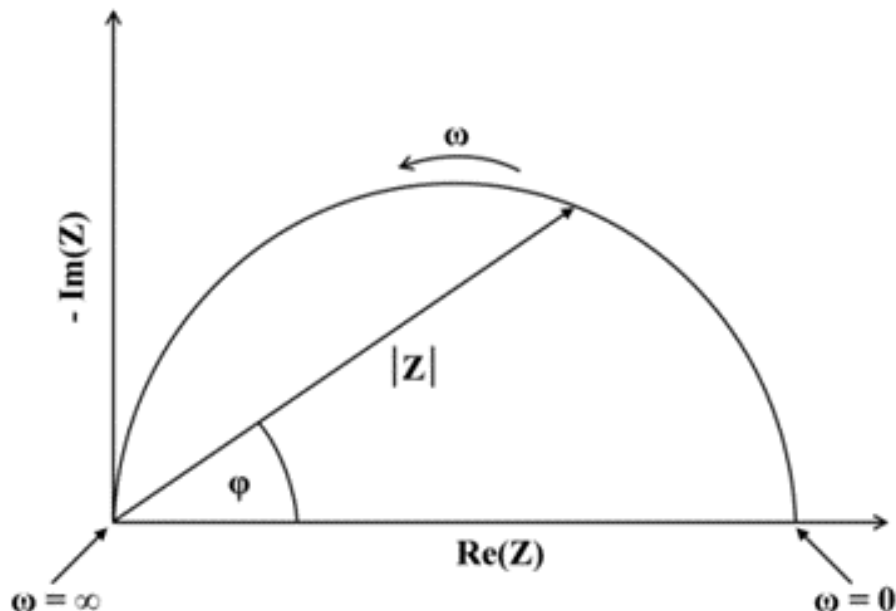
pomocí Eulerova vztahu můžeme impedanci vyjádřit jako komplexní číslo:

$$Z = \exp(j\theta) = Z' - jZ'' \quad (5.5)$$

kde Z' je reálná složka impedance, Z'' je imaginární část a j komplexní jednotka. Poměr impedancí Z''/Z' se označuje jako ztrátový činitel $\tan \delta$ [55,56,57].

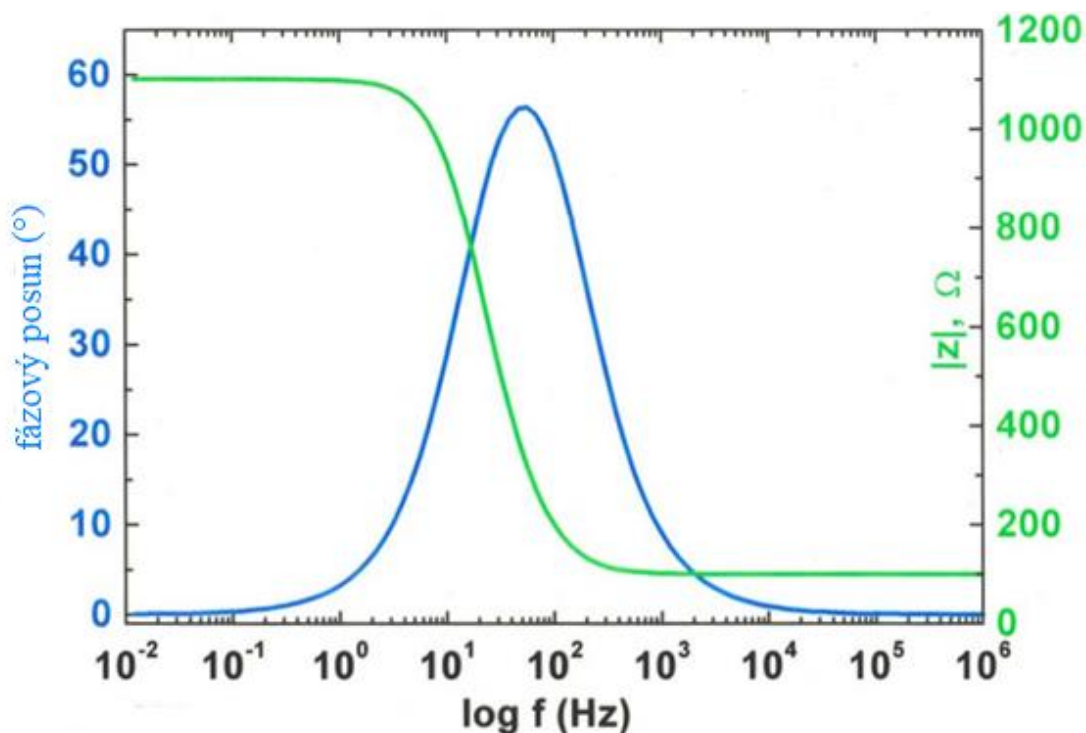
5.3.2 Interpretace výsledků měření

Výsledkem měření jsou impedanční spektra, která získáme po proměření celým frekvenčním spektrem. Výsledky lze zpracovat především do dvou typů grafů. Prvním z nich je Nyquistův diagram. Jedná se o závislost převrácené hodnoty imaginární části impedance $-Z''$ na reálné části impedance Z' . V Nyquistově diagramu není přímo uvedena závislost impedance na frekvenci. Impedanční křivka je vykreslena od nejvyšších frekvencí (zleva) po nejnižší (doprava), což označuje úhlová frekvence ω . Dále je v diagramu zobrazen modul impedance $|Z|$ a fázový posun φ . Příklad Nyquistova diagramu je zobrazen na Obr. 5-1 [55,56,57].



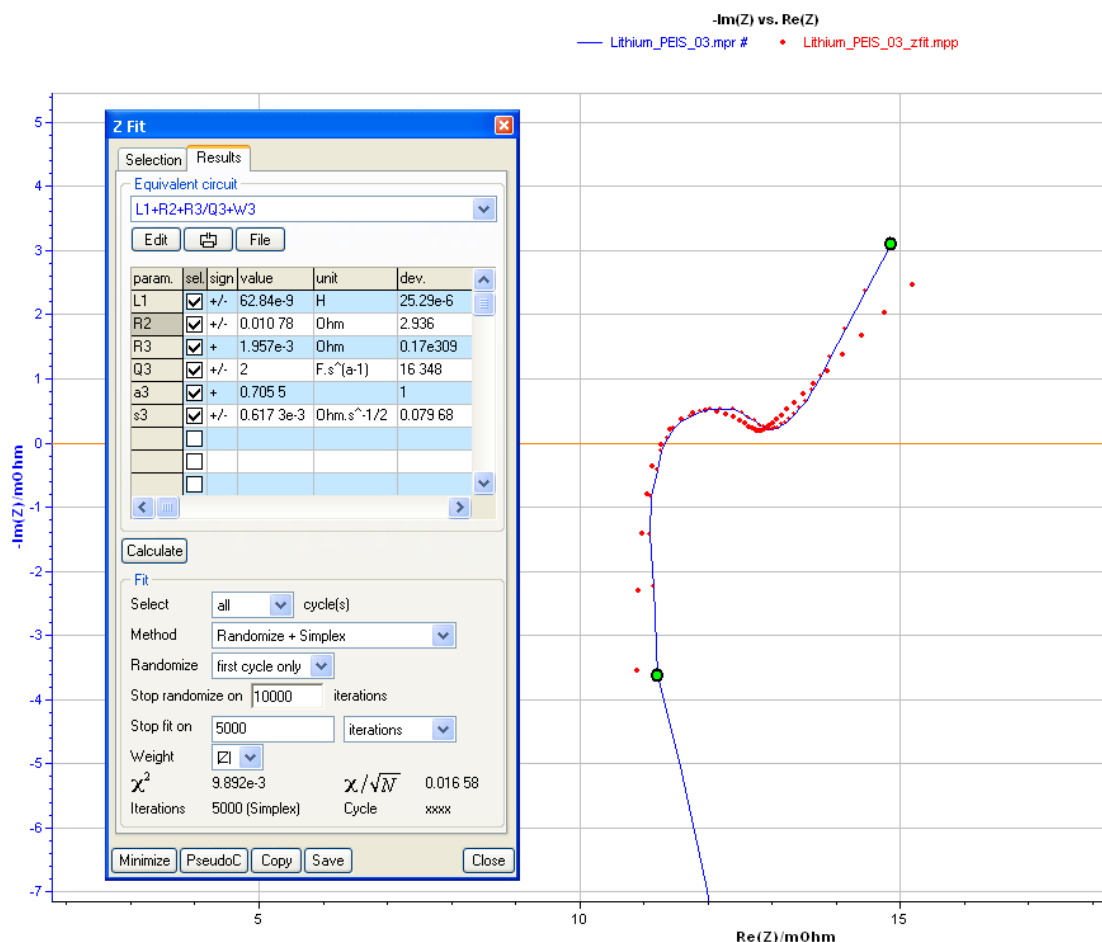
Obr. 5-1 Nyquistův diagram [57]

Druhým typem grafu je Bodeho diagram. Jedná se o závislost modulu impedance $|Z|$ nebo fázového modulu φ na frekvenci. Obě osy jsou většinou uvedeny v logaritmickém nebo semilogaritmickém měřítku. Právě takový graf je na Obr. 5-2, kde je závislost jak modulu impedance, tak i fázového posunu na frekvenci, která je zde v logaritmickém měřítku. V grafu si můžeme všimnout peaku v závislosti fázového posunu na frekvenci. Hodnota frekvence tohoto peaku odpovídá časové konstantě, která je pro každý obvod charakteristická. V Nyquistově diagramu je při této hodnotě frekvence dosažena nejvyšší hodnota komplexní impedance. Výhodou Bodeho diagramu je především, že je možné určit přesnou hodnotu frekvence naměřených bodů, na rozdíl od Nyquistova diagramu.



Obr. 5-2 Bodeho diagram [57]

Pomocí těchto naměřených impedančních spekter můžeme vytvořit náhradní elektrický obvod, který by matematicky popsal naměřené závislosti. Tento obvod se většinou skládá z více prvků. Pro jedno měření je možné vytvořit několik ekvivalentních obvodů, které by matematicky odpovídali naměřené závislosti. Pro správné určení složení ekvivalentního obvodu je tak nutné znát probíhající elektrochemické děje a někdy je dobré použít i jiné typy analýz za účelem přesného fitování. Při fitování je důležité, aby výsledný obvod obsahoval co nejméně prvků a impedanční odezva ekvivalentního obvodu se co nejvíce shodovala s naměřenou odezvou. Ukázka nafitovaného obvodu v programu EC-Lab se nachází na Obr. 5-3, kde je náhradní obvod (červená tečkovaná křivka) nafitován na naměřenou závislost (modrá křivka) v Nyquistově diagramu. V těchto obvodech je každému prvku přiřazena hodnota impedance Z . Prvky jsou poté seřazeny paralelně nebo sériově a výsledná impedance je kombinací paralelně-sériového uspořádání prvků [55,56,57].



Obr. 5-3 Ukázka fitování v programu EC-Lab z oficiální příručky k softwaru [58]

5.3.3 Prvky ekvivalentního obvodu

Rezistor

Jedná se o analogii ke klasickému prvku v elektrických obvodech. V Nyquistově diagramu se projevuje posunem po reálné ose, protože hodnota komplexní impedance obsahuje pouze reálnou část. Celková impedance je tedy $Z = R$. V ekvivalentním obvodu může představovat například vodivost elektrolytu a označujeme ho písmenem R.

Kapacitor

Kapacitor už je frekvenčně závislý a dochází zde k fázovému posunu -90° . V Nyquistově diagramu se jeho přítomnost zobrazuje v záporných hodnotách imaginární části impedance (osa Y). Jedná se o polopřímku, která se vzrůstající frekvencí klesá směrem k nule. V ekvivalentním obvodu může představovat dvouvrstvy na rozhraní elektroda-elektrolyt, jehož kapacita je závislá na tloušťce těchto vrstev a označujeme ho písmenem C.

Celková impedance kapacitoru je definována:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.6)$$

Induktor

Induktor je také frekvenčně závislý a dochází k posunu fáze $+90^\circ$. V Nyquistově diagramu se projevuje, podobně jako u kapacitoru, jako polopřímka, ale tentokrát v kladných hodnotách imaginární části impedance (osa Y). Přítomnost induktoru v ekvivalentním obvodu může zapříčinit chybu měření EIS nebo rozdílné rozložení proudu. Označuje se písmenem L.

Celková impedance induktoru je definována:

$$Z = j\omega L \quad (5.7)$$

Konstantní fázový element CPE

Dochází u něj k fázové posunu o jiný úhel než 90° . V Nyquistově diagramu se projevuje opět jako polopřímka, která svírá úhel s reálnou osou. Hodnota se opět snižuje směrem k nule se zvyšující se frekvencí. CPE poskytuje informace o strukturách povrchů.

Celková impedance CPE je definována:

$$\frac{1}{Z} = Q^0(j\omega)^n \quad (5.8)$$

kde Q^0 se rovná admitanci při $\omega = 1$ rad/s a má jednotku [S.sⁿ], n je sklon polopřímky od 0 do 1.

Warburg

Warburg je speciálním druhem CPE. Úhel, který polopřímka svírá s reálnou osou se rovná 45° . Je složen z kapacity a odporu, které jsou sériově zapojeny. V ekvivalentním obvodu zastupuje proces difúze iontů a označujeme ho písmenem W.

Celková impedance Warburgu je definována:

$$\frac{1}{Z} = Q^0(j\omega)^{0,5} \quad (5.9)$$

Člen O

Při vysokých frekvencích se v Nyquistově diagramu projevuje stejně jako Warburg. Po propadu frekvence na určitou hodnotu se začne průběh měnit na půlkružnici. Hodnota mezní frekvence je závislá na časové difúzní konstantě B , která odpovídá tloušťce difúzní vrstvy a difúznímu koeficientu. Konstanta B odpovídá času [s], za který reaktant difunduje z jedné strany vrstvy na druhou. Při nízké frekvenci se člen O chová jako paralelně zapojený RC obvod a jeho impedance je $Z = B/Q^0$.

Celková impedance členu O je definována:

$$Z = \left\{ \frac{1}{Q^0 \sqrt{j\omega}} \right\} \tanh[B\sqrt{j\omega}] \quad (5.10)$$

Člen T

Při vysokých frekvencích ($f > 2/B^2$) se opět chová jako Warburg. Při nízkých frekvencích se obvod začne chovat jako rezistor a kapacitor zapojený v sérii a jeho impedance se rovná $Z = (B/Q^0)/3$. Člen T charakterizuje množství elektroaktivního materiálu, které po svém spotřebování nelze dobít [55,56,57,59].

Celková impedance členu T je definována:

$$Z = \left\{ \frac{1}{Q^0 \sqrt{j\omega}} \right\} \coth[B\sqrt{j\omega}] \quad (5.11)$$

5.3.4 Výpočet difúzních koeficientů pomocí Warburgova elementu

Difúze lithných iontů v pevné fázi se začíná v Nyquistově grafu projevovat až při nízkých frekvencích. Při vysokých frekvencích se difúzní reaktanty nemusí pohybovat do takové hloubky, a tak má tento děj minimální vliv na celkovou impedanční křivku. Jedná se o křivku, která svírá s osou x (reálná část impedance) úhel 45°. Tuto křivku tak lze v ekvivalentním obvodu nahradit prvkem Warburg. Warburgův element popisuje tzv. polonekonečnou difúzi, kdy je difúze v našem případě ohraničena z jedné strany proudovým kolektorem záporné elektrody. Pomocí Warburgovy impedance lze poté vypočítat difúzní koeficient lithných iontů. Warburgova impedance může být definována takto:

$$Z_W = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - j) \quad (5.12)$$

kde σ je Warburgův koeficient, který je obecně definován následujícím vztahem:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (5.13)$$

kde ω je úhlová rychlost, D_O - difúzní koeficient oxidantu, D_R - difúzní koeficient reduktantu, A - plocha elektrody, n - počet zúčastněných elektronů, C_O - koncentrace oxidantu, C_R - koncentrace reduktantu, F - Faradayova konstanta, R - plynová konstanta a T - termodynamická teplota.

Tento vztah však platí pouze, pokud má difúzní vrstva nekonečnou tloušťku. Při aplikaci přímo na difúzi lithných iontů, kde se jedná o reverzibilní reakci, a lithné ionty jsou jediným účastníkem reakce, které difundují pod určitým koncentračním gradientem, získáme tento vztah pro difúzní koeficient:

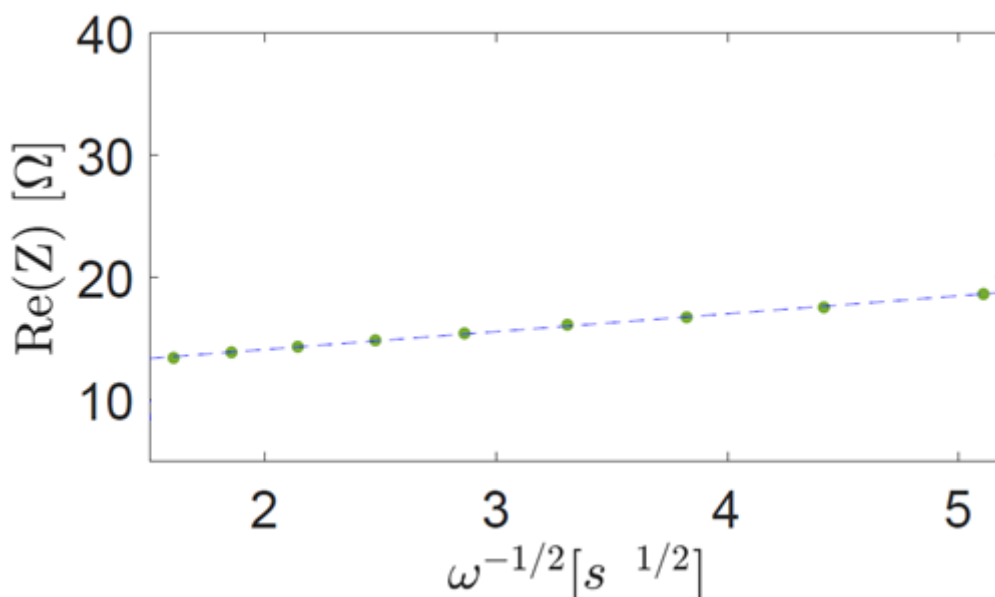
$$D_{Li+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C_{Li+}^2 \sigma^2} \quad (5.14)$$

kde C_{Li+} je koncentrace lithných iontů v pevné fázi elektrody.

Warburgův koeficient lze poté zjistit v závislosti na konfiguraci ekvivalentního obvodu. Předpokládejme, že máme obvod, který se skládá ze tří odporových prvků R_s , R_{sei} a R_{ct} . Tyto prvky odpovídají probíhajícím elektrochemickým dějům. Warburgův koeficient lze vyjádřit ze vztahu k Z_{re} ($\omega = 2\pi f$) pomocí následující rovnice:

$$Z_{re} = R_s + R_{sei} + R_{ct} + \sigma(\omega)^{-1/2} \quad (5.15)$$

kde Z_{re} je reálná část impedance a příklad závislosti Z_{re} na $(\omega)^{-1/2}$ v oblasti nízkých frekvencí je zobrazen na Obr. 5-4. Difúzní koeficient tedy vypočítáme pomocí rovnic (5.14) a (5.15) [60,61,62,63].



Obr. 5-4 Příklad závislosti reálné části impedance na $\omega^{-1/2}$ v pásmu nižších frekvencí [61]

5.3.5 Výpočet difúzních koeficientů pomocí znalosti geometrie částic

Difúzní koeficienty lze také vypočítat pomocí zjednodušených matematických vztahů, které vychází z Fickových difúzních zákonů. Forma těchto vztahů se poté odvíjí od geometrie částic a naměřené impedanční křivky. Tato metoda také předpokládá, že v případě difúzního děje se nejedná pouze o polonekonečnou difúzi, která v Nyquistově grafu svírá s osou x 45° , ale jde o konečnou difúzi s reflektivními hranicemi. Ta se nejprve chová jako polonekonečná difúze, ale poté je difúzní děj z nekonečné strany blokován a v Nyquistově diagramu se začne projevovat jako kapacitor.

V případě planární geometrie částic je vzorec pro výpočet difúzního koeficientu znázorněn v rovnici (5.16).

$$D = \frac{l^2}{C_d \cdot R_d} \quad (5.16)$$

kde l je difúzní délka, C_d je distribuovaná kapacita a R_d distribuovaný odpor. Pokud se jedná o sférickou geometrii částic, vzorec je znázorněn v rovnici (5.17).

$$D = \frac{r^2}{3 \cdot C_d \cdot R_d} \quad (5.17)$$

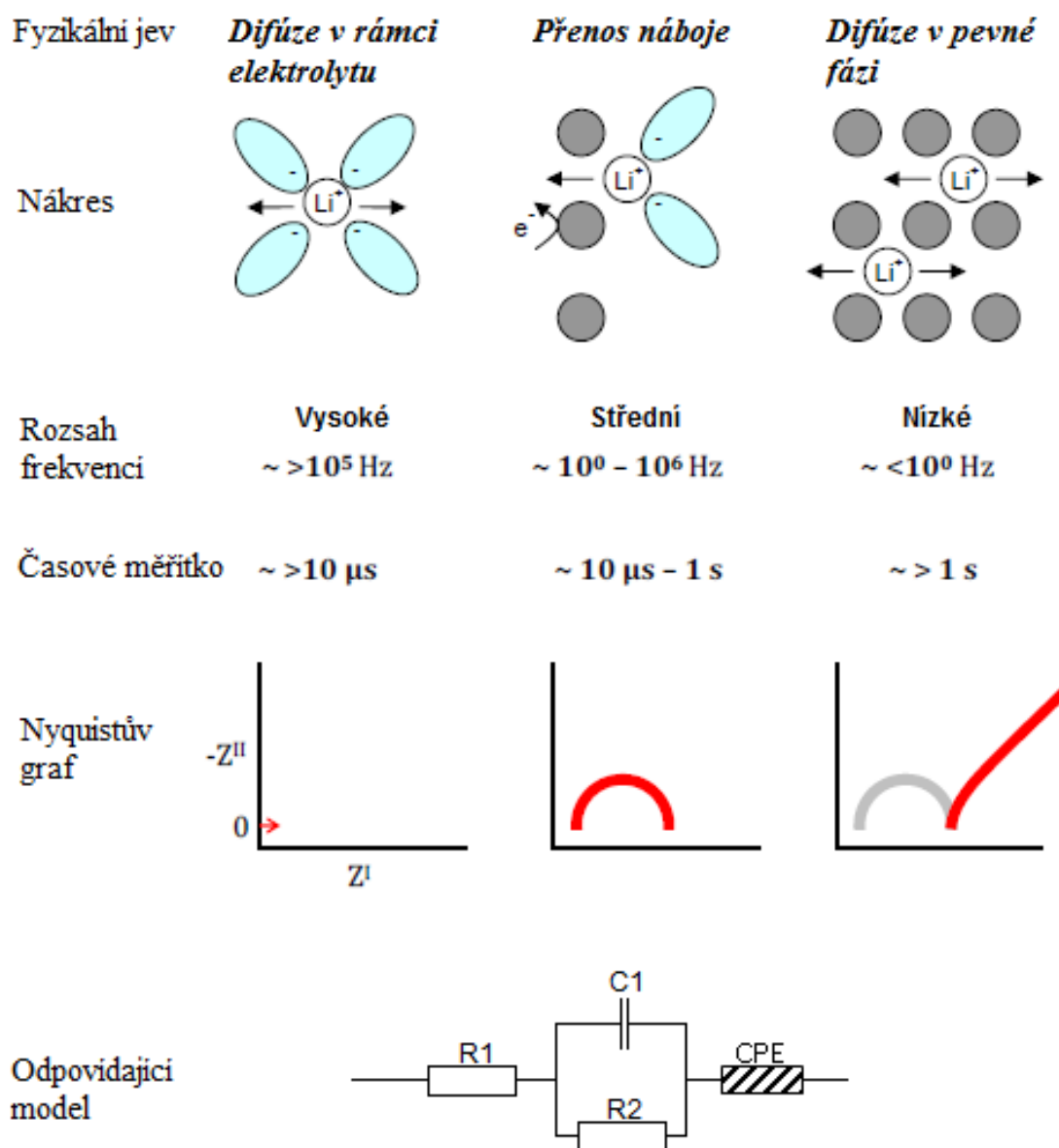
kde r je poloměr sférických částic a význam zbylých veličin je shodný jako v rovnici (5.16). Jako poslední je cylindrická geometrie v rovnici (5.18).

$$D = \frac{r^2}{2 \cdot C_d \cdot R_d} \quad (5.18)$$

kde je význam veličin stejný jako v rovnicích (5.16) a (5.17). Distribuovaná kapacita a distribuovaný odpor lze s určitou chybou vyčíst z výstupu elektroimpedanční spektroskopie a nabitovaného ekvivalentního obvodu. [64,65,66,67,68,69,70]

5.3.6 Zjednodušený popis dějů probíhajících v li-ion akumulátoru a jejich zobrazení v EIS

Na Obr. 5-5 je zjednodušené shrnutí probíhajících dějů a jejich ekvivalentní obvod. Při proměřování frekvencí od nejvyšších hodnot po nejnižší, dochází v lithium-iontovém akumulátoru nejdříve k difúzi v rámci elektrolytu. Jedná se o velice rychlý proces. V Nyquistově diagramu ho zaznamenáme jako posun po ose X. Z toho vyplývá, že impedance nemá imaginární část a skládá se čistě z odporu. V ekvivalentním obvodu je tato difúze zastoupena rezistorem R_1 . V intervalu frekvencí od 10 do 10^6 Hz dochází k přenosu náboje mezi elektrodou a elektrolytem. Tento děj vytvoří v Nyquistově diagramu půlkružnici a v obvodu je zastoupen paralelní kombinací kapacitoru C_1 a rezistoru R_2 . Při nízkých frekvencích můžeme pozorovat difúzi v rámci pevné fáze, kdy elektrony už dále nemohou difundovat do hloubky a tak tvoří kapacitu kolem materiálu elektrody. V ekvivalentním obvodu je tento děj zastoupen konstantním fázovým elementem CPE [55].



Obr. 5-5 Popis elektrochemických dějů v akumulátoru [55]

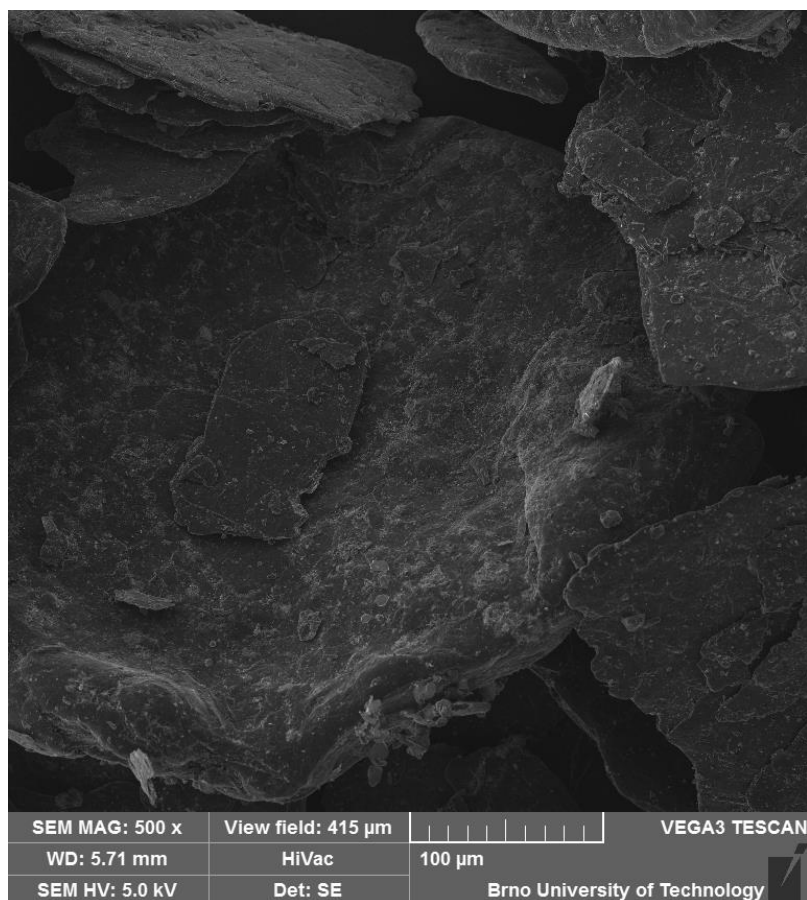
6. PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem praktické části bylo nejprve vyrobit záporné elektrody s aktivní hmotou z expandovaného vločkového grafitu, sestavit elektrochemickou celu a poté provést sérii elektrochemických měření společně se stanovením difúzního koeficientu lithiových iontů do grafitového materiálu. Pro výpočet difúzních koeficientů byly použity dvě metody, jejichž výstupy poté byly porovnány.

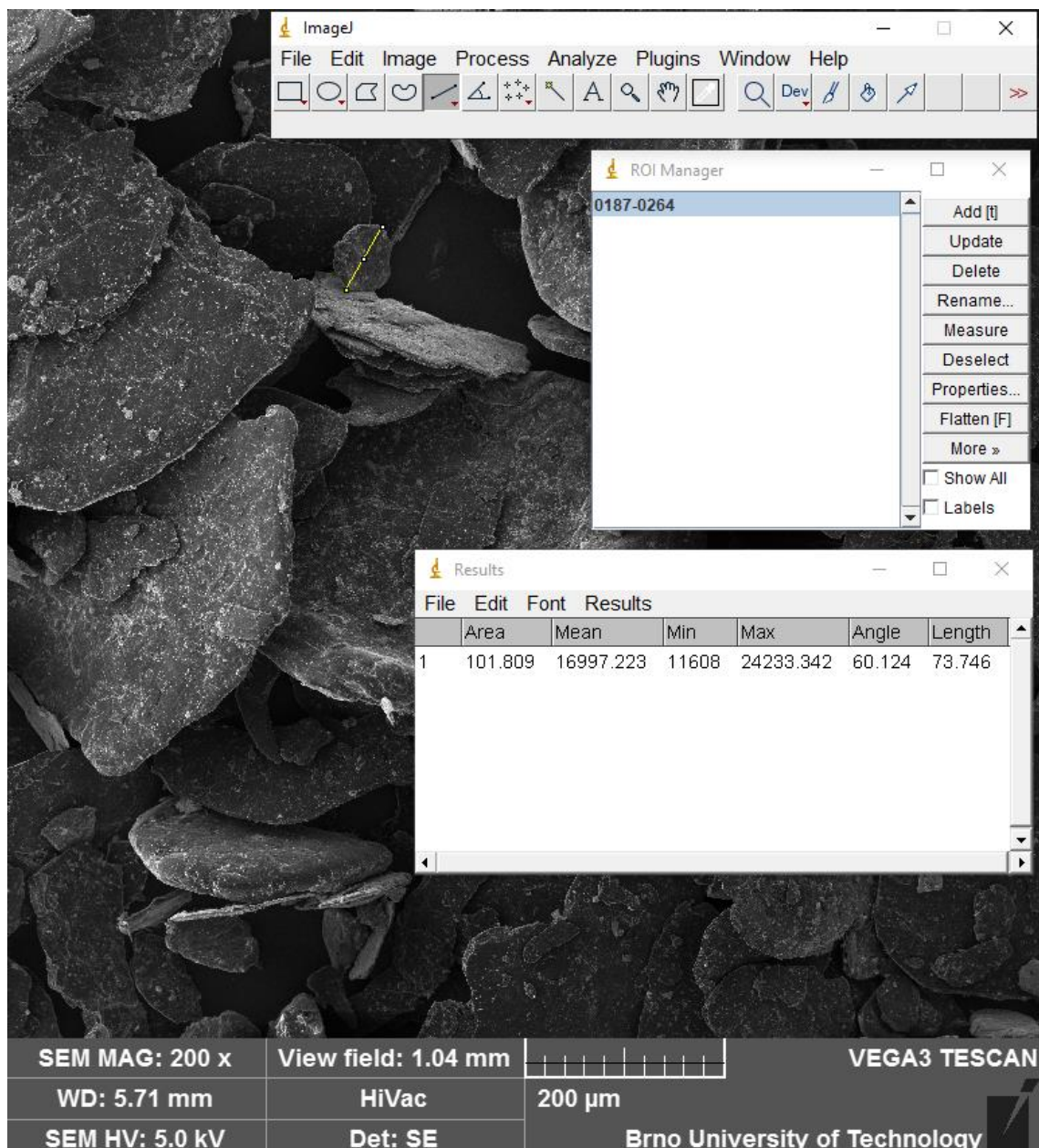
6.1 Použitý materiál a analýza jeho geometrie

Zkoumaným materiálem byl expandovaný vločkový grafit s kódovým označením 3626 od firmy Asbury Carbons Inc.. Datasheet tohoto materiálu je přiložen v příloze A. Tento materiál má jak větší měrný povrch, tak i větší průměr vloček než klasický vločkový přírodní grafit.

Analýza geometrie je nutná pro jednu ze zvolených metod výpočtu difúzních koeficientů. Proběhla pomocí softwaru ImageJ, který byl aplikován na sadu snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu, která byla poskytnuta vedoucím práce. SEM snímky materiálu jsou vloženy jako Obr. 6-1 a Obr. 6-2.



Obr. 6-1 SEM snímek při zvětšení 500x



Obr. 6-2 SEM snímek při zvětšení 200x se softwarem ImageJ

Pro geometrickou analýzu byl vybrán snímek se zvětšením 200x. Ze SEM snímků lze snadno určit, že geometrie částic je planární, tudíž bylo nutné zjistit difúzní délku, což je pro nás průměrná délka částic. Průměr částic se pohyboval v širokém spektru hodnot a některé vločky měly i 400 µm v průměru. Pro účely této práce bylo však nutné zjistit jednu hodnotu pro výpočet difúzního koeficientu, v tomto už právě tkví první zjednodušení, které bylo třeba udělat.

Nejprve bylo nutné nastavit správné měřítko, aby rozměry obrázku odpovídaly realitě. Poté bylo pomocí nástroje ROI Manager analyzováno dostatečné množství vloček a zprůměrována délka částic. Na Obr. 6-2 je vidět měření délky částice s průměrem 73 µm. Výsledky celkové analýzy jsou uvedeny v Tab. 6-1.

Tab. 6-1 Výsledky analýzy geometrie částic

Geometrie	Průměrná délka [μm]
Planární	113,94

6.2 Výroba elektrod

První fází výroby elektrod je příprava elektrodové hmoty. Celý postup výroby a její parametry byly zadány vedoucím práce. Celková elektrodová hmota měla hmotnost 300 mg, z čehož 225 mg byla aktivní grafitová hmota. Při přípravě hmoty došlo nejdříve k navážení 30 mg (10 hmotnostních %) PVDF (polyvinyliden fluorid), který slouží jako pojivo. Poté bylo přidáno 2,1 ml NMP (n-methyl 2-pyrrolidon) jako rozpouštědlo. Tato hmota se nechala míchat asi 24 hodin. Dále byla přidána 45 mg (15 hmotnostních %) SUPER C65, což je amorfní uhlík, který slouží jako zvodivující přísada. Všechny pomocné přísady jsou zobrazeny na Obr. 6-3. Po dalším promíchání byla přidána samotná aktivní grafitová hmota. Pro lepší nanášení elektrodové hmoty na měděný kolektor bylo ještě přidáno další množství NMP. Výsledná hmota se nechala míchat ve vialkách necelý týden, aby došlo k dostatečnému smíchání všech přísad.



Obr. 6-3 Další složky elektrodové hmoty

Dostatečně promíchaná elektrodová hmota byla poté nanесena na měděnou folii, která slouží jako proudový kolektor. Nanášení probíhalo pomocí speciální tyče, kde se výška nanесené hmoty odvíjí od hustoty jejích závitů. Stanovená výška hmoty byla 80 μm . Takto nanесená hmota se nechala sušit při teplotě 50 $^{\circ}\text{C}$. Nanесená a vysušená hmota je na Obr. 6-4.

Po vysušení a vypaření rozpouštědla NMP se přistoupilo k vysekávání elektrod. To probíhalo pomocí kladívka a kruhového výsečníku o průměru 16 mm. Elektrody poté byly lisovány na hydraulickém lisu. Zadaný tlak byl 1100 kg/cm^2 a doba jeho působení přibližně pět sekund.

Zlisované elektrody byly vloženy na 24 hodin do vakuové komory s tlakem mínus jedna atmosféra. Zde došlo k dodatečnému vysušení všech nežádoucích složek.



Obr. 6-4 Nanesená a vysušená elektrodová hmota

6.3 Složení elektrochemické cely

Hotový záporná elektroda se poté vkládala do elektrochemické cely. Všechny části elektrochemické cely bylo nejprve nutné dostatečně omýt a poté omotat těsnící kroužek parafilmem, aby se dovnitř nedostal žádný vzduch. Připravené části elektrochemické cely, jak je zobrazeno na Obr. 6-5., byly vloženy do rukavicového boxu s argonovou atmosférou, kde probíhalo samotné sestavení.

V boxu byla pomocí výsečníku o průměru 16 mm z kovového lithia vyseknuta kladná elektroda a vložena do spodní části cely, tak aby se nedotýkala stran cely. Poté byla vložen separátor ze skelného vlákna o průměru 18 mm. Jako elektrolyt bylo přidáno $180 \mu\text{l}$ jednomolového roztoku LiPF_6 ve směsi rozpouštědel EC:DMC 1:1. Jako poslední byla položena záporná grafitová elektroda, kterou bylo ještě nutno zvážit, jelikož její hmotnost je nutné znát při dalších výpočtech. Celá celda byla uzavřena a vytažena z rukavicového boxu.



Obr. 6-5 Části elektrochemické cely

6.4 Nastavení elektrochemických měření

Elektrochemická cely byla připojena k potenciostatu-galvanostatu firmy BioLogic a veškerá měření proběhla pomocí softwaru Ec-Lab od té samé firmy. Po připojení se nechala cely odpočívat asi 24 hodin při technice OCV (Open Curcuit Voltage), kdy na celu není připojena žádná zátěž a napětí na cele se rovná napětí naprázdno. Zároveň se uvnitř cely ustanoví elektrochemická rovnováha.

Po OCV analýze následovala inicializační PEIS (potenciostatická elektrochemická impedanční spektroskopie) analýza, při které byla sledována impedanční odezva cely na střídavý napěťový impuls při určeném rozsahu frekvencí. Nastavení této analýzy je zobrazeno na Obr. 6-6. Úkolem této analýzy bylo zjištění elektrochemického stavu cely ještě před započítáním cyklování.

Jako další přišlo na řadu galvanostatické cyklování. Nabíjecí a vybíjecí proud byl 0,5 C, tudíž šlo o dvouhodinový proud. Výpočet tohoto proudu je znázorněn v rovnici (6.1). Počet cyklů byl nastaven na 10. Celkové nastavení GCPL techniky je zobrazeno na Obr. 6-7. Toto nastavení platí pro první zkoumaný vzorek.

$$I_2 = \frac{m_{akt} \cdot C_{teor}}{2} \quad (6.1)$$

kde m_{akt} je aktivní elektrodová hmota a C_{teor} je modifikovaná teoretická kapacita grafitu [240 mA. h. g⁻¹]

Příklad výpočtu pro elektrodu z materiálu 3626, jejíž hmotnost byla 24,1 mg je zobrazen v rovnicích (6.2), (6.3) a (6.4).

$$m_{el.hm.} = m_{el} - m_{kol} = 24,1 - 22,16 = 1,94 \text{ mg} \quad (6.2)$$

kde m_{kol} je hmotnost měděného kolektoru [22,16 mg] a m_{el} - hmotnost elektrody [24,1 mg]. Poté bylo třeba odečíst 25 hmotnostních procent ostatních přísad (PVDF a SUPER C65) a vyšla nám hmotnost aktivní elektrodové hmoty. Pak už bylo možné použít vzorec (6.1).

$$m_{akt} = m_{el.hm.} * 0,75 = 1,94 * 0,75 = 1,46 \text{ mg} \quad (6.3)$$

$$I_2 = \frac{m_{akt} * C_{teor}}{2} = \frac{0,00146 * 240}{2} = 0,1746 \text{ mA} \quad (6.4)$$

Obr. 6-6 Nastavení PEIS

Obr. 6-7 Nastavení nabíjecího a vybíjecího proudu u GCPL techniky

Po cyklování cela odpočívala asi 2 hodiny při OCV a poté následovala druhá PEIS analýza, která probíhala při stejném nastavení jako ta první na Obr. 6-6. Díky těmto PEIS analýzám můžeme porovnat stav elektrody před a po cyklování, a můžeme tak porovnat i změnu hodnoty difúzního koeficientu. Při cyklování dochází na záporné elektrodě k formování SEI vrstvy, která má výrazný vliv na elektrochemické vlastnosti celého článku.

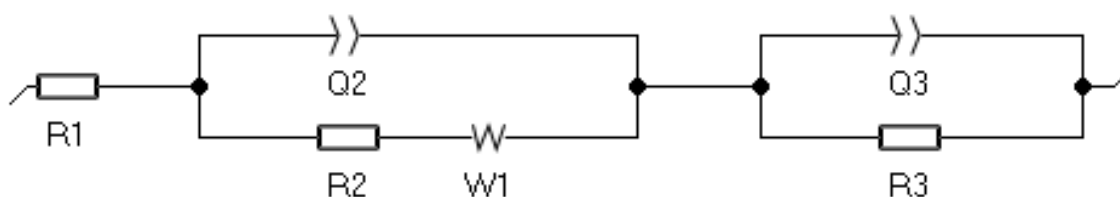
Tato série měření proběhla dvakrát. Použité záporné elektrody se od sebe lišily pouze hmotností aktivní elektrodové hmoty.

6.5 Výsledky EIS a fitování ekvivalentního obvodu

Jako výstup elektroimpedanční spektroskopie slouží Nyquistův diagram. Na naměřenou křivku byl pomocí softwaru EC-Lab poté matematicky nafitován náhradní ekvivalentní obvod. Jednotlivé elementy ekvivalentního obvodu matematicky popisují průběh elektrochemických dějů uvnitř článku. Pomocí elementů ekvivalentního obvodu lze poté vypočítat difúzní koeficient.

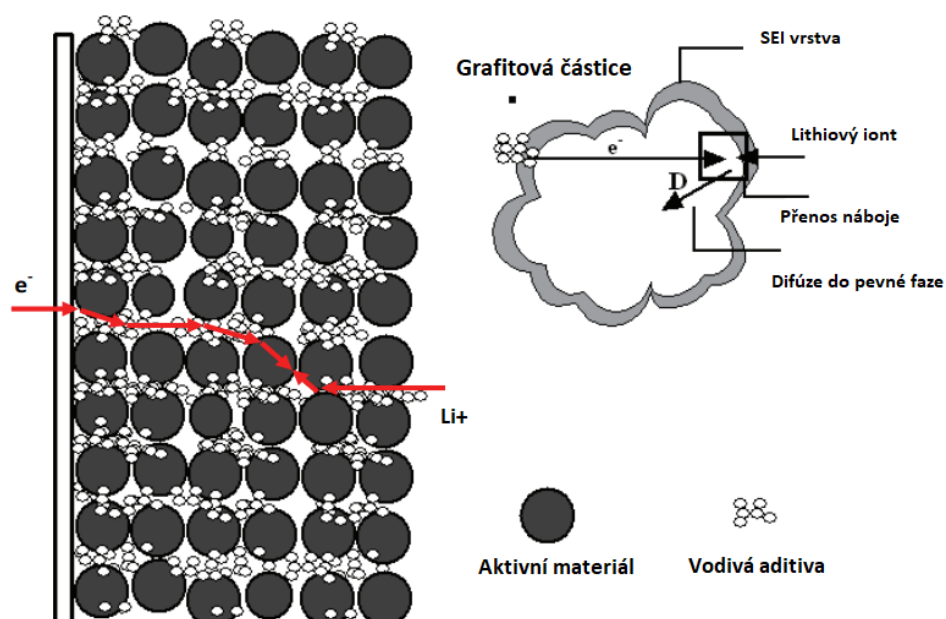
Ekvivalentní obvod použitý v této práci je zobrazen na Obr. 6-8. Levá strana je klasický Randellův ekvivalentní obvod, který se používá pro popis elektrochemických reakcí probíhajících při polonekonečné difúzi částic do plochých elektrod. V tomto obvodu zastupuje element R1 čistě reálnou složku impedance, která odpovídá odporu průchodu lithného kationtu Li^+ od kladné elektrody k záporné, především jde o odpor elektrolytu. V Nyquistově diagramu se projeví posunem po ose X doprava. Paralelní kombinace R2 a Q2 odpovídá tvorbě vrstvy na rozhraní elektroda-elektrolyt. Element R2 přesněji představuje odpor přenosu náboje, anglicky „charge transfer resistance“, kdy kationt Li^+ přijímá na rozhraní elektroda-elektrolyt elektron z proudového kolektoru a difunduje dále do pevné fáze elektrody. Kapacitu této vrstvy představuje Q2, což je element CPE. Jedná se o neideální kapacitu, protože povrch elektrody je porézní. V Nyquistově grafu vykresluje tato kombinace polokružnici ve vyšších frekvencích. Do hodnot R2 a Q2 může částečně promluvit i tvorba SEI vrstvy, případně tak může modifikovat zmíněnou polokružnici a vytvořit zde náznak existence další polokružnice, která však v této práci není viditelná. Element W1 zde představuje proces polonekonečné difúze lithia dále v pevné fázi grafitové částice, kde formuje nejčastěji sloučeninu LiC_6 . Polonekonečná difúze vykresluje v Nyquistově grafu křivku, která svírá s osou X úhel 45° .

Randellův ekvivalentní obvod však představuje ideální případ probíhajících elektrochemických dějů a jedná se celkově o základní jednoduchý obvod. Obvod v této práci tak byl doplněn ještě o jednu paralelní kombinaci elementů R3 a Q3, která popisuje především chování SEI vrstvy, ale i další kapacitní chování vrstev uvnitř elektrody, kde mohou vznikat nové fáze a docházet zde k akumulaci lithných iontů. Tato kombinace vytváří náznak polokružnice v nejnižších frekvencích za difúzní křivkou.

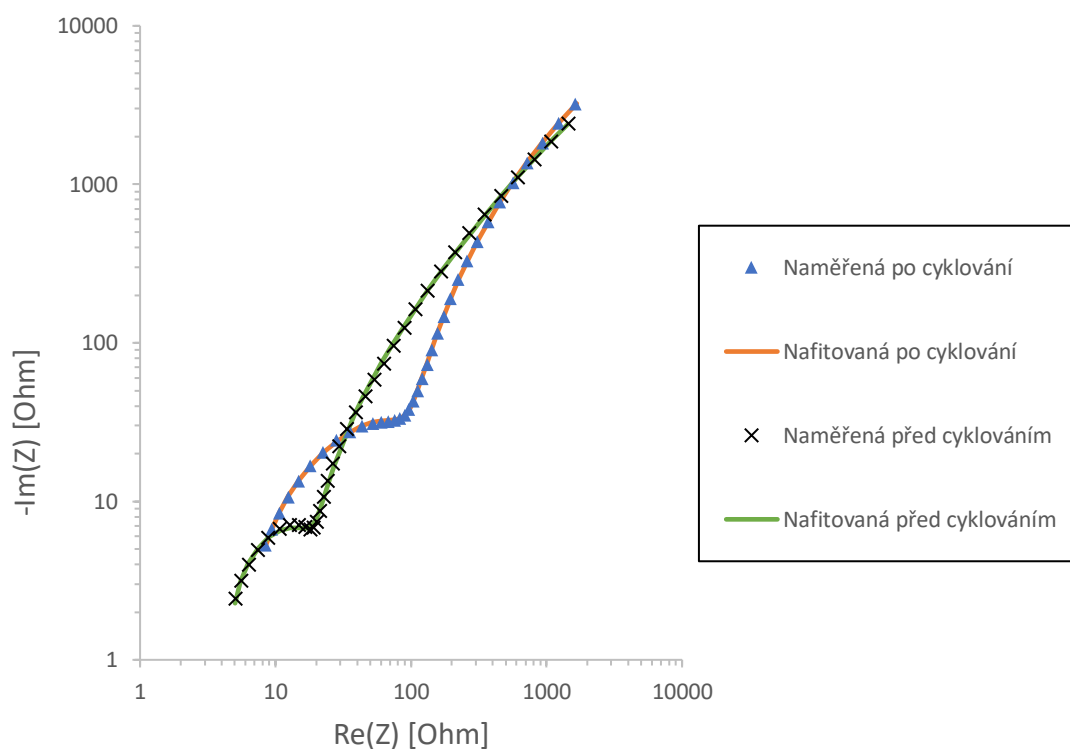


Obr. 6-8 Ekvivalentní obvod použitý k nafitování hodnot

Pro lepší znázornění probíhajících dějů, které mají vliv na tvar impedanční křivky slouží Obr. 6-9. Tento model popisuje transfer lithiového iontu skrze SEI vrstvu, kde poté dojde k příjmu elektronu a difúzi do pevné fáze grafitové částice.



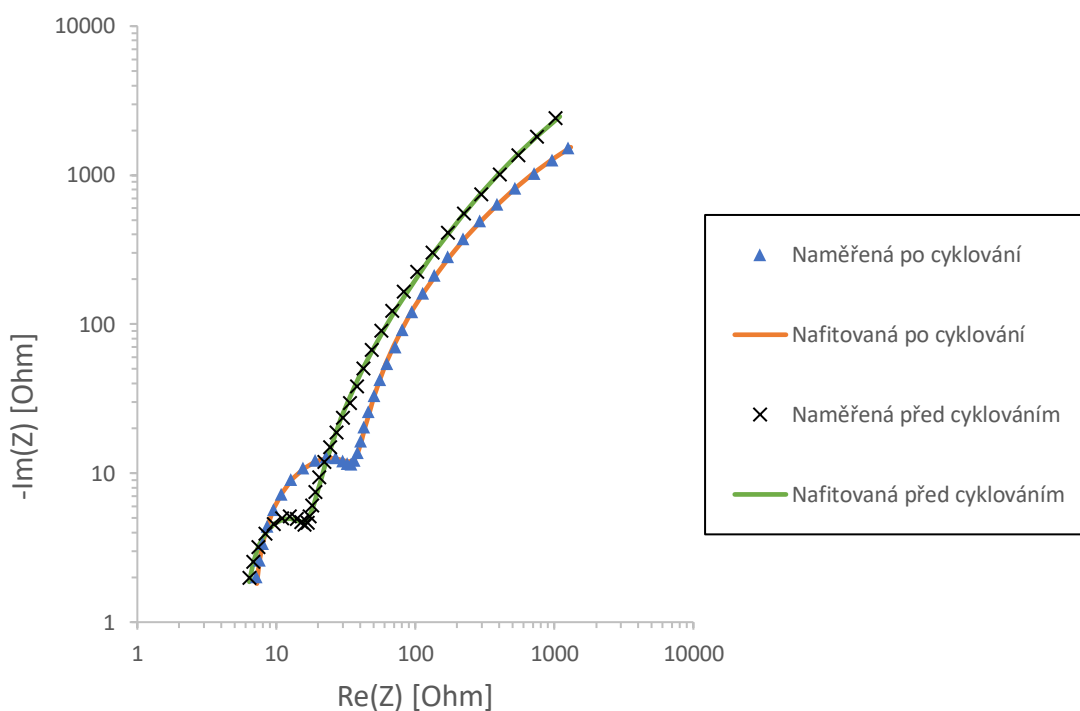
Obr. 6-9 Grafické znázornění dějů probíhajících při interkalaci lithných iontů [63]



Obr. 6-10 Naměřená a nafitovaná data prvního měření

Tab. 6-2 Hodnoty nafitovaných elementů prvního měření

Fitovaná křivka	R1 [Ω]	Q2 [F·s ^(1/a)]	a2 [-]	R2 [Ω]	s1 [Ω · s ^{-1/2}]	Q3 [F·s ^(1/a)]	a3 [-]	R3 [Ω]	χ ² / Z [-]
Před cyklováním	4,27	18,91e-6	0,91	12,92	101,4	1,91e-3	0,76	19 361	0,015
Po cyklování	5,62	57,31e-6	0,72	86,49	217,2	2,05e-3	0,86	19 703	0,003



Obr. 6-11 Naměřená a nafitovaná data druhého měření

Tab. 6-3 Hodnoty nafitovaných elementů druhého měření

Fitovaná křivka	R1 [Ω]	Q2 [F·s ^(1/a)]	a2 [-]	R2 [Ω]	s1 [Ω · s ^{-1/2}]	Q3 [F·s ^(1/a)]	a3 [-]	R3 [Ω]	χ ² / Z [-]
Před cyklováním	5,75	21,13e-6	0,91	9,76	92,69	2,46e-3	0,87	15 632	0,014
Po cyklování	6,63	55,14e-6	0,83	28,4	44,69	2,24e-3	0,77	5422	0,007

Na Obr. 6-10 a v Tab. 6-2 jsou výstupy prvního měření společně s již nafitovanou křivkou v programu EC-Lab a parametry elementů ekvivalentního obvodu před a po cyklování. Z hodnot elementů lze vyčíst, že odpor elektrolytu R1 se mírně zvýšil, což bylo pravděpodobně způsobeno spotřebou vodivých složek elektrolytu na tvorbu kapacitních dvojvrstev, především SEI vrstvy. Kapacita dvojvrstvy elektroda-elektrolyt Q2 vzrostla. Parametr a2, který určuje ideálnost kapacitního prvku Q2, mírně klesl a to znamená, že stabilita této vrstvy klesla taktéž. Čím vyšší je hodnota parametru a, tím je kapacita ideálnější a pokud dosáhne hodnoty 1, můžeme element Q nahradit klasickým kapacitorem C. Odpor dvojvrstvy R2 taktéž vzrostl. Parametr s1 je Warburgův faktor, který je parametrem polonekonečné difúze do pevné fáze. Hodnotu tohoto parametru lze poté využít při výpočtu difúzního koeficientu za zjednodušujícího předpokladu, že celý difúzní děj byl polonekonečný (ohraňčený konečně z jedné strany elektrodou a nekonečně z druhé strany elektrolytem). Hodnota s1 se cyklováním téměř zdvojnásobila. Kapacita Q3 společně s parametrem a3 se změnily jenom minimálně, to samé odpor R3. Můžeme tak předpokládat, že v případě této elektrody se parametry SEI vrstvy před a po cyklováním výrazně nezměnily. Pro určení přesnosti fitování používá software EC-Lab veličiny χ^2 a $\chi^2/|Z|$. Veličina χ^2 (chí kvadrát) představuje odchylku jednotlivých naměřených bodů od bodů nafitovaných pomocí ekvivalentního obvodu. Software se snaží změnou parametrů elementů ekvivalentního obvodu tuto hodnotu snižovat a „přibližovat“ obě křivky k sobě. Veličina $\chi^2/|Z|$ pak dává větší váhu bodům s větší hodnotou modulu impedance, to znamená těm, které mají na tvar křivky největší vliv. Z hodnot těchto veličin můžeme vyčíst, že v případě prvního měření odpovídá ekvivalentní obvod přesněji křivce po cyklování než před cyklováním.

Výsledky druhého měření jsou na Obr. 6-11 a v Tab. 6-3. Stejně jako u prvního měření se odpor elektrolytu R1 mírně zvýšil. Výsledky kapacity a odporu dvojvrstvy Q2 a R2 korespondují s výsledky u prvního měření, odpor R2 se zvýšil o menší hodnotu. Na rozdíl od prvního měření se Warburgův faktor s1 dvakrát zmenšil. Kapacita SEI vrstvy Q3 a a3 se chová téměř stejně jako u prvního měření, hodnoty se pohybují v rámci odchylky měření a fitování. Odpor R3 se ale u druhého měření vlivem cyklování výrazně zmenšil, což může výrazně usnadnit průchod lithných iontů skrz vrstvu. Stejně jako u prvního měření platí, že obvod lépe sedí na křivku po cyklování.

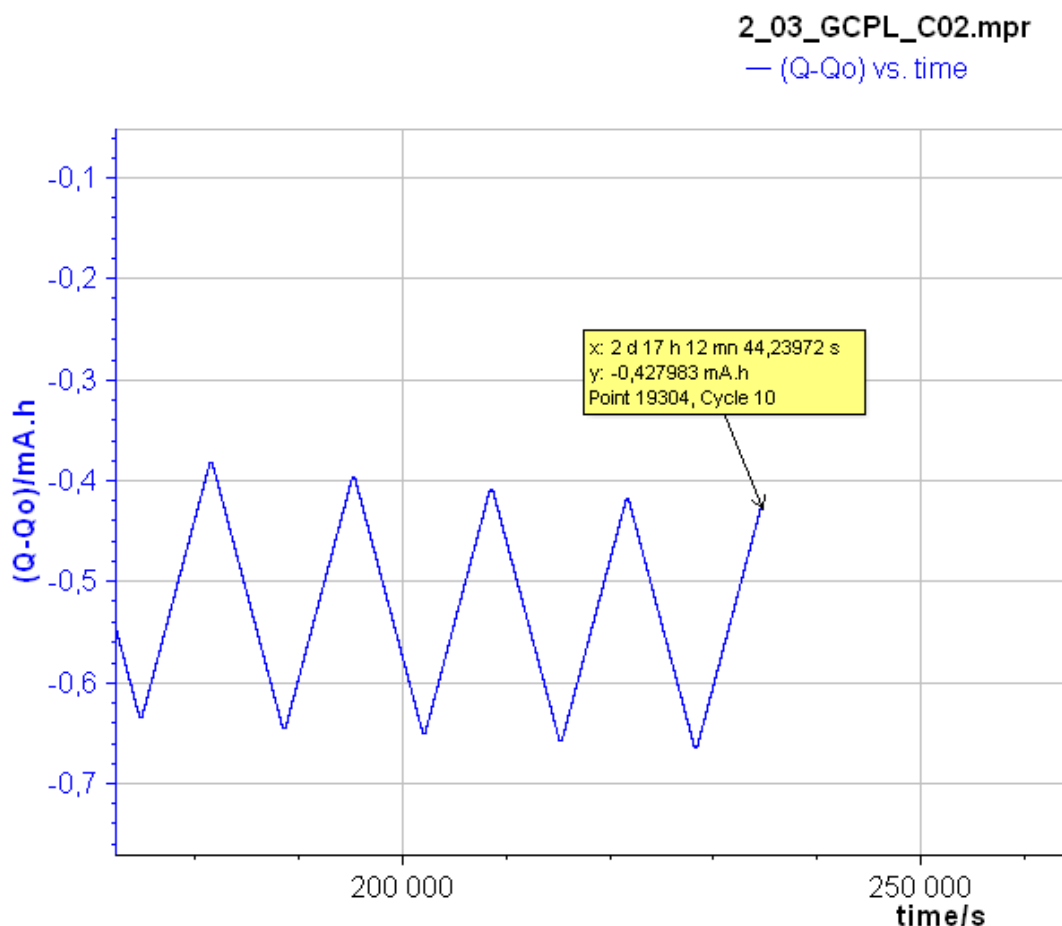
6.6 Výpočet difúzních koeficientů pomocí Warburgova elementu

Výpočet difúzních koeficientů pomocí Warburgova elementu předpokládá, že difúzní děj je celý polonekonečný. Je složité určit, kde v Nyquistově diagramu difúzní křivka začíná, a kde končí jen s pomocí výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie. Můžeme předpokládat, že difúzní křivka v práci začíná ve vyšších frekvencích za hranicí první polokružnice a pokračuje směrem k nižším frekvencím ve formě křivky, která svírá s osou X úhel pohybující se okolo 45°. To by mohlo značit polonekonečnou difúzi, ale průběh křivky se poté změní a začíná se chovat jako kapacitor. To pravděpodobně značí další difúzní děj, který už je ale ohraňčený z obou stran a difúze je blokována. Této difúzi se říká konečná difúze s reflektivními nebo blokujícími hranicemi. V reálných podmínkách se většinou projeví kombinace více difúzních dějů, které je těžké od sebe odlišit. Tato použitá metoda je tedy přesná jen při ideálních podmínkách polonekonečné difúze.

Další komplikací této metody je, že pro výpočet pomocí vzorce (6.5), který vychází z definice Warburgova elementu, potřebujeme znát koncentraci lithných iontů C_{Li^+} v pevné fázi záporné elektrody. A jelikož předpokládáme, že při první PEIS analýze je koncentrace iontů v anodě nulová, tak tuto metodu můžeme použít jen pro analýzu po cyklování. Warburgův faktor σ získáme z výsledků nařetovaného obvodu jako parametr Warburgova difúzního elementu $s1$. Ostatní veličiny a konstanty ve vzorci jsou známe: R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota, F je Faradayova konstanta, A je plocha záporné elektrody a n je počet elektronů zúčastněných při difúzi lithného iontu do grafitu.

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 \sigma^2 C_{Li^+}^2} \quad (6.5)$$

Hodnotu koncentrace lithných iontů C_{Li^+} zjistíme pomocí zbytkového náboje, který zůstal v záporné elektrodě po cyklování. Použijeme tudíž výsledky GCPL analýzy a odečteme zbytkový náboj, jak je zobrazeno na Obr. 6.12.



Obr. 6-12 Odečtení hodnoty zbytkového náboje

Následuje příklad výpočtu koncentrace lithných iontů pro první měření. Pro výpočet potřebujeme nejdřív znát hodnotu látkového množství lithia v anodě. Použijeme konstantu $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$, a díky ní zjistíme náboj v coulombech, jak je v rovnici (6.6).

$$Q_1 = |-0,59| \text{mAh} \cdot 3,6 \text{ C} = 2,12 \text{ C} \quad (6.6)$$

Dále zjistíme počet atomů lithia N_{Li} v rovnici (6.7), kde e je náboj elektronu.

$$N_{Li_1} = \frac{Q_1}{e} = \frac{2,12}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,323 \cdot 10^{19} \quad (6.7)$$

Poté vypočítáme hmotnost jednoho atomu lithia m_{Ali} pomocí vzorce (6.8), kde A_{Li} je relativní atomová hmotnost lithia a m_u je atomová hmotnostní konstanta.

$$m_{Ali} = A_{Li} \cdot m_u = 6,941 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 1,153 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad (6.8)$$

Dále zjistíme celkovou hmotnost atomů lithia v anodě m_{Li} pomocí vzorce (6.9) a výsledků rovnic (6.7) a (6.8).

$$m_{Li_1} = N_{Li_1} \cdot m_{Ali} = 1,323 \cdot 10^{19} \cdot 1,153 \cdot 10^{-26} = 1,525 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \quad (6.9)$$

Pak už můžeme zjistit látkové množství lithia n_{Li} ze vzorce (6.10) s molární hmotností lithia M_{Li} .

$$n_1 = \frac{m_{Li_1}}{M_{Li}} = \frac{1,525 \cdot 10^{-7}}{6,941 \cdot 10^{-3}} = 2,197 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (6.10)$$

Pro výpočet dále potřebujeme vědět objem aktivní elektrodové hmoty, ve které jsou navázány atomy lithia. Známe výšku elektrody h_{El} a výšku měděného kolektoru h_{Cu} , a tak zjistíme v rovnici (6.11) výšku elektrodové hmoty h_{EH} .

$$h_{EH_1} = h_{El_1} - h_{Cu} = 47 \cdot 10^{-6} - 18 \cdot 10^{-6} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,0029 \text{ cm} \quad (6.11)$$

Ze znalosti plochy elektrody S můžeme zjistit objem elektrodové hmoty V_{EH} v rovnici (6.12).

$$V_{EH_1} = S \cdot h_{EH_1} = 2,02 \cdot 0,0029 = 5,858 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (6.12)$$

Od objemu elektrodové hmoty je ještě potřeba odečíst objem přídavných látek v elektrodové hmotě. Předpokládáme, že objem PVDF a SUPER C65 zastával 5 %, respektive 3 % z celkové hmoty. V rovnici (6.13) je tudíž odečteme a máme objem aktivní elektrodové hmoty V .

$$V_1 = 92 \% \cdot V_{EH_1} = 0,92 \cdot 5,858 \cdot 10^{-3} = 5,389 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (6.13)$$

Výsledky rovnic (6.10) a (6.13) použijeme k výpočtu koncentrace lithia v pevné fázi elektrody v rovnici (6.14).

$$C_{Li_1^+} = \frac{n_1}{V_1} = \frac{2,197 \cdot 10^{-5}}{5,389 \cdot 10^{-3}} = 4,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (6.14)$$

Poté už nic nebrání výpočtu difúzního koeficientu prvního měření v rovnici (6.15). Je třeba připomenout, že se jedná hodnotu po cyklování.

$$\begin{aligned} D_{Li_1^+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 \sigma^2 C_{Li^+}^2} = \frac{(8,314)^2 \cdot (293,15)^2}{2 \cdot (2,02)^2 \cdot 1^4 \cdot (96485)^4 \cdot (217,2)^2 \cdot (4,077 \cdot 10^{-3})^2} = \\ &= 1,071 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Pro druhé měření platí stejný postup a výpočet difúzního koeficientu následuje v rovnici (6.16).

$$\begin{aligned} D_{Li_2^+} &= \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 \sigma^2 C_{Li^+}^2} = \frac{(8,314)^2 \cdot (293,15)^2}{2 \cdot (2,02)^2 \cdot 1^4 \cdot (96485)^4 \cdot (44,69)^2 \cdot (2,908 \cdot 10^{-3})^2} = \\ &= 4,973 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (6.16)$$

6.7 Výpočet difúzních koeficientů ze znalosti geometrie částic

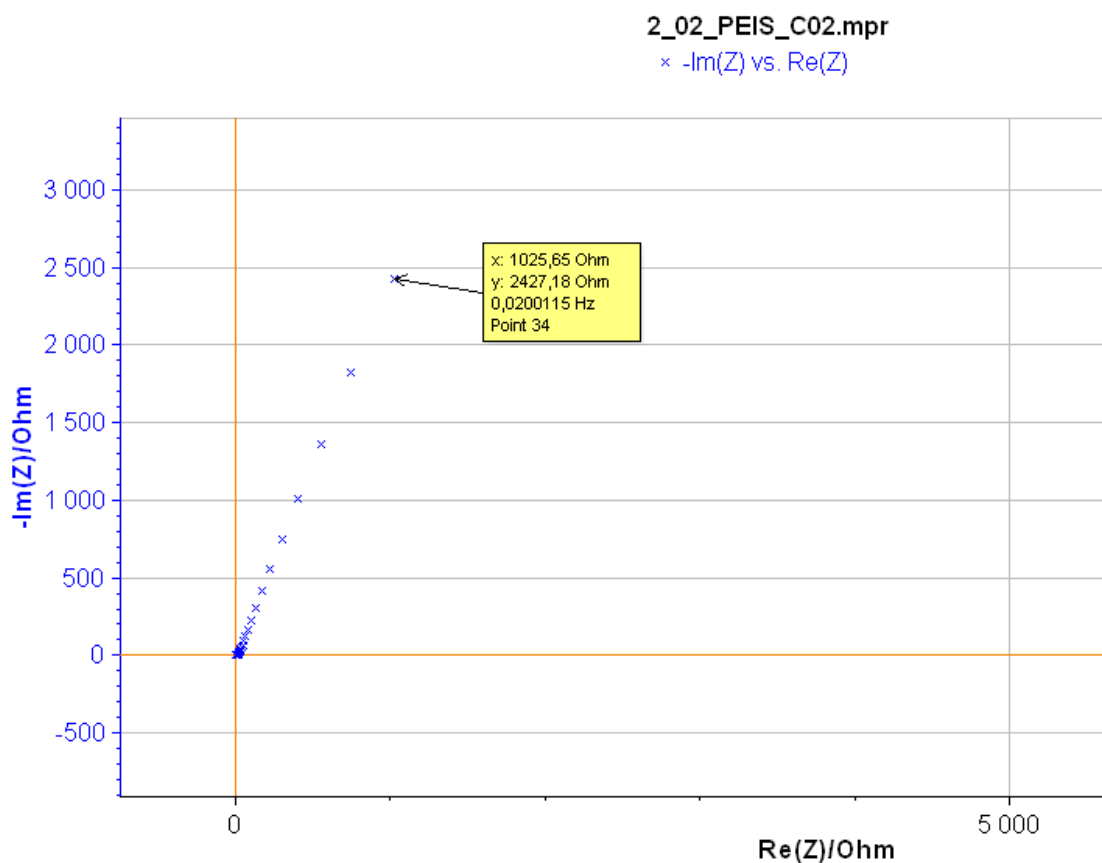
Tato metoda je značně vhodnější pro naměřené hodnoty této práce. Není potřeba zjišťovat koncentraci lithných iontů a počítá s reálnějším průběhem difúze. Předpokládá, že difúzní děj převážně odpovídá konečné difúzi s reflektivními hranicemi. Jak je vysvětleno na začátku podkapitoly 6.6, je difúze pravděpodobně blokována z obou stran. Pořád ale počítáme s řadou zjednodušujících předpokladů. Například bereme v úvahu jen jednu hodnotu difúzní délky, která byla zprůměrována z délek planárních částic. Poté také určíme R_d a C_d z výsledků EIS s určitou nepřesností. Předpokládáme, že hodnota distribučního odporu R_d odpovídá odporu R_3 z nabitovaných hodnot ekvivalentního obvodu. Hodnotu distribuční kapacity C_d počítáme z hodnoty imaginární impedance při frekvenci blížíící se k nule pomocí vzorce (6.17).

$$C_d = \frac{1}{\omega \cdot \{-\text{Im}(Z)\}} \quad (6.17)$$

Hodnotu impedance odečítáme v této práci z bodu naměřeného při nejnižší frekvenci 20 mHz, jak je znázorněno na Obr. 6.13.

Jak je uvedeno v podkapitole 6.1, materiál je složen z planárních částic o průměrné délce 113,94 μm . Tudíž použijeme pro výpočet difúzních koeficientů vzorec (6.18). Jako difúzní délka bude tedy průměrná délka částic l .

$$D_{Li^+} = \frac{l^2}{C_d \cdot R_d} \quad (6.18)$$



Obr. 6-13 Odečítání hodnoty imaginární impedance při nejnižší frekvenci

V rovnicích (6.19) a (6.20) následuje příklad výpočtu distribuované kapacity C_d a difúzního koeficientu D_{Li^+} u první testované elektrody před cyklováním.

$$C_{d_{1.ini}} = \frac{1}{\omega \cdot \{-Im(Z)\}} = \frac{1}{2\pi \cdot 0,02 \cdot 2408,03} = 3,305 \cdot 10^{-3} F \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} D_{Li^+_{1.ini}} &= \frac{l^2}{C_{d_{1.ini}} \cdot R_{d_{1.ini}}} = \frac{(113,94 \cdot 10^{-6})^2}{3,305 \cdot 10^{-3} \cdot 19361} = 2,029 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1} = \\ &= 2,029 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \end{aligned} \quad (6.20)$$

V následujících rovnicích (6.21), (6.22) a (6.23) jsou vypočítány zbylé hodnoty difúzních koeficientů.

$$D_{Li^+_{1.cykl}} = \frac{l^2}{C_{d_{1.cykl}} \cdot R_{d_{1.cykl}}} = \frac{(113,94 \cdot 10^{-6})^2}{2,479 \cdot 10^{-3} \cdot 19703} = 2,658 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1} =$$

$$= 2,658 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \quad (6.21)$$

$$D_{Li^+_{2.ini}} = \frac{l^2}{C_{d_{2.ini}} \cdot R_{d_{2.ini}}} = \frac{(113,94 \cdot 10^{-6})^2}{3,279 \cdot 10^{-3} \cdot 15632} = 2,533 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1} =$$

$$= 2,533 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \quad (6.22)$$

$$D_{Li^+_{2.cykl}} = \frac{l^2}{C_{d_{2.cykl}} \cdot R_{d_{2.cykl}}} = \frac{(113,94 \cdot 10^{-6})^2}{5,229 \cdot 10^{-3} \cdot 5422} = 4,579 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1} =$$

$$= 4,579 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \quad (6.23)$$

6.8 Zhodnocení výsledků difúzních koeficientů

Tab. 6-4 Porovnání výsledků difúzních koeficientů

	D_{Li+} pomocí geometrie částic [$cm^2 \cdot s^{-1}$]	D_{Li+} pomocí Warburgova elementu [$cm^2 \cdot s^{-1}$]
1. měření před cyklováním	$2,029 \cdot 10^{-6}$	nelze stanovit
1. měření po cyklování	$2,658 \cdot 10^{-6}$	$1,071 \cdot 10^{-14}$
2. měření před cyklováním	$2,533 \cdot 10^{-6}$	nelze stanovit
2. měření po cyklování	$4,579 \cdot 10^{-6}$	$4,973 \cdot 10^{-13}$

V tabulce Tab. 6-4 lze přehledně porovnat výsledky výpočtů difúzních koeficientů. Hodnota difúzního koeficientu lithných iontů do přírodního grafitu se podle odborné literatury pohybuje řádově mezi 10^{-7} a $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Hodnoty difúzního koeficientu, získaného s využitím Warburgova elementu, se pohybují u obou měření o několik řádů níže. Je to očekávaný výsledek vzhledem k tomu, že už z Nyquistových diagramů elektrochemické impedanční spektroskopie bylo patrné, že se nejedná čistě o polonekonečnou difúzi. Kdyby se jednalo o polonekonečnou difúzi, šla by jako ekvivalentní obvod použít ideální Randellova cela a výsledky by byly jistě mnohem přesnější. Velkým problémem je u této metody výpočet koncentrace lithia v pevné fázi elektrody, který v této práci obsahuje mnohé zjednodušující předpoklady a bylo by třeba využít některé další materiálové analýzy pro přesnější výpočet. Také není možno zjistit difúzní koeficient v necyklovaném stavu, jelikož předpokládáme nulovou koncentraci lithia v pevné fázi elektrody. V neposlední řadě se nemusí vždy geometrická plocha elektrody rovnat té skutečné z důvodu nerovnoměrnosti nanesené vrstvy a porézности elektrody.

Druhá metoda už vykazuje mnohem lepší výsledky. Všechny výpočty se pohybovali v řádech $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, což je na horní hranici předpokládaných výsledků. To může být i následek toho, že tento expandovaný grafitový materiál 3626 má mnohem větší vločky než klasický vločkový přírodní grafit (až 10x oproti grafitu 280H od stejné firmy). Výsledky obou měření vykazaly, že s cyklováním se difúzní koeficient zvyšuje, což dále usnadňuje průchod lithných iontů do grafitu. Hlavním důvodem, proč je tato metoda vhodnější, je právě předpoklad mnohem reálnějšího průběhu difúze do pevné fáze. Jak je psáno již v podkapitolách 5.3.5 a 6.6, difúze je konečná z důvodu existence bariér, které tvoří kapacitní vrstvy a nejedná se tak o nekonečný elektrolyt, jak předpokládá předchozí metoda. Difúze má pak jiný průběh a při nižších frekvencích se chová kapacitně. Toto předpokládá i zvolený ekvivalentní obvod, který obsahuje jednu kapacitní větev navíc oproti klasické Randellově cele. Tím bereme v potaz vznik SEI vrstvy a ostatní děje, které přímo nesouvisí s interkalací lithného iontu do pevné fáze grafitové elektrody. Samozřejmě také zde bylo několik zjednodušení výpočtu, například ve formě určité nepřesnosti při identifikaci distribučního odporu a kapacity z výsledků EIS a zprůměrování délky vloček.

7. ZÁVĚR

V teoretické části byly popsány jednotlivé druhy elektrochemických zdrojů energie. Práce se poté zaměřila na lithium-iontové akumulátory a popsala operační princip s důrazem na děje probíhající na záporné elektrodě. SEI vrstva na záporné elektrodě má výrazný vliv na vlastnosti akumulátoru. Pozornost je poté věnována materiálům pro zápornou elektrodu, konkrétně grafitu a alternativním perspektivním materiálům. Přírodní grafit je nepoužívanějším materiálem pro zápornou elektrodu především díky své nízké ceně, dobrým elektrickým vlastnostem a snadné dostupnosti. V druhé části práce je kladen důraz na vysvětlení používaných měřících metod v lithium-iontových akumulátorech. Detailně je popsána metoda elektrochemické impedanční spektroskopie. Pomocí této metody lze neinvazivně popsat elektrochemické děje probíhající uvnitř akumulátoru, avšak je nutné dbát na správné vyhodnocení výstupních charakteristik. Díky výsledkům elektrochemické impedanční spektroskopie lze vypočítat difúzní koeficienty. Metody výpočtu použité v práci jsou dvě. První z nich používá k výpočtu Warburgův element z ekvivalentního obvodu a druhá využívá geometrie planárních částic.

V praktické části došlo k výrobě záporných elektrod z expandovaného grafitu 3626, který byl v podobě dvou vzorků podroben sérii elektrochemických měření. Analýza EIS probíhala před a po cyklování elektrod. Byl vytvořen náhradní ekvivalentní obvod, který bral v úvahu i postranní reakce na rozdíl od standardní Randellovy cely. Metoda pro výpočet difúzního koeficientu pomocí Warburgova elementu se příliš nehodí pro reálné elektrochemické děje probíhající při difúzi lithiových iontů do grafitu. Počítá s ideální polonekonečnou difúzí a je nutné zjistit koncentraci lithia v pevné fázi elektrody. Pro druhou metodu bylo nutné nejprve analyzovat geometrii částic, zprůměrovat difúzní délku a poté pomocí zjednodušeného vzorce a parametrů ekvivalentního obvodu dopočítat difúzní koeficient. Tato metoda vykázala mnohem přesnější výsledky, a je tak vidět odchylka reálného difúzního děje a toho zjednodušeného. Difúzní koeficient se pohyboval v řádech $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, což je asi o řád výše než předpokládá odborná literatura. Musíme však vzít v potaz, že vyšší hodnota může znamenat následek velkého průměru grafitových částic. U obou vzorků došlo během cyklování ke zvýšení difúzního koeficientu, to znamená k usnadnění průchodu lithiových iontů do grafitu.

Literatura

- [1] Elektromobilita promění Česko [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://ekonom.ihned.cz/c1-66477650-jak-cesko-zmeni-elektromobilita>
- [2] ZAHÁLKA, Patrik. OPTIMALIZACE PROCESU VÝROBY ELEKTROD PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY [online]. Brno, 2017 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152726. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [3] Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [4] How do Lithium Batteries Work? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [5] LIBICH, Jiří. ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY [online]. Brno, 2015 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109533. Doktorská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.
- [6] VENCELIDES, Lukáš. Lithium - iontový akumulátor: Záporné elektrodové materiály založené na grafitu [online]. Brno, 2018 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/111872?zp_id=111872. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [7] Lithium [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>
- [8] Na Cínovci se zřejmě začne opět těžit lithium [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://www.e15.cz/byznys/prumysl-a-energetika/na-cinovci-se-zrejme-zacne-opet-tezit-lithium-834320>
- [9] Lithium Statistics and Information [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>
- [10] Availability of Lithium [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/availability_of_lithium
- [11] Výhodné balení lithiové knoflíkové baterie GP [online]. In: . [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://shop.emos.cz/1042203216-vyhodne-baleni-lithiove-knoflikove-baterie-gp-cr2032,-20-ks>
- [12] When Was the Battery Invented? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
- [13] Elektrochemické články [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/elektrochem/clanky.htm
- [14] Advantages of Primary Batteries [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries

- [15] Choices of Primary Batteries [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/choices_of_primary_batteries
- [16] KAŇA, Michal. Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru [online]. Brno, 2018 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/112006?zp_id=112006. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [17] What's the Best Battery? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/archive/whats_the_best_battery
- [18] How does the Lead Acid Battery Work? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries
- [19] Jak funguje olověný akumulátor? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/16090-jak-funguje-oloveny-akumulator>
- [20] STANEK, Radim. Energetické zdroje mobilních robotů [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/83329/STA537_FS_B2341_2301R013_2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. Vedoucí práce Ing. Ján Babjak.
- [21] Nickel-based Batteries [online]. In: . [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [22] Lithium-polymer: Substance or Hype? [online]. In: . [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/the_li_polymer_battery_substance_or_hype
- [23] Comparison Table of Secondary Batteries [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries
- [24] Comparison of Energy Density in Battery Cells [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html> Battery
- [25] Management System (BMS) [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_monitor_a_battery
- [26] WU, Borong, Yonghuan REN a Ning LI. LiFePO₄ Cathode Material [online]. [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/18671/InTechLifepo4_cathode_material.pdf
- [27] WANG, Luning, Anjali MENAKATH, Fudong HAN, et al. Identifying the components of the solid–electrolyte interphase in Li-ion batteries [online]. 2019 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41557-019-0304-z#Sec1>
- [28] ALLART, David, Maxime MONTARU a Hamid GUALOUS. Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode [online]. 2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/165/2/A380.full>

- [29] SOLE, Christopher, Nicholas E. DREWETT a Laurence J. HARDWICK. In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite [online]. 2014 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/265139166_In_situ_Raman_study_of_lithium-ion_intercalation_into_microcrystalline_graphite
- [30] How does Electrolyte Work? [online]. [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte
- [31] GOODENOUGH, John B. a Youngsik KIM. Challenges for Rechargeable Li Batteries† [online]. 2009 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm901452z>
- [32] Lithium hexafluorophosphate, 98% , Alfa Aesar™ [online]. [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <https://www.fishersci.fi/shop/products/lithium-hexafluorophosphate-98-alfa-aesar-3/11337217>
- [33] What is the Function of the Separator? [online]. [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators
- [34] BÍLEK, Lukáš. Lithium-iontový článek: Úprava přírodního grafitu metodou lithiace [online]. Brno, 2018 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/111869?zp_id=111869. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [35] What is Graphite? [online]. [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [36] FUCHS, Jean-Noel a Mark Oliver GOERBIG. Introduction to the Physical Properties of Graphene [online]. 2008 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf
- [37] KWIECIŃSKA, Barbara a Henrik PETERSEN. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification [online]. 2004 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222540928_Graphite_semi-graphite_natural_coke_and_natural_char_classification-ICCP_system
- [38] ANEES, P, M. C. VALSAKUMAR, Sharat CHANDRA a B. K. PANIGRAHI. Ab initio study on stacking sequences, free energy, dynamical stability and potential energy surfaces of graphite structures [online]. 2014 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/22/3/035016>
- [39] Natural Flake Graphite [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/natural-flake-graphite/>
- [40] Vein Graphite [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/vein-graphite/>
- [41] Amorphous Graphite [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/amorphous-graphite/>
- [42] V. TAMASHAUSKY, Albert. An Introduction to Synthetic Graphite. [online]. 2006, , 12 [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/media/1225/syntheticgraphiteparti.pdf>

- [43] V. TAMASHAUSKY, Albert. Synthetic Graphite Advanced Topics; Morphology [online]. 2006, , 6 [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/media/1227/syntheticgraphitepartii.pdf>
- [44] Expandable Flake Graphite [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/expandable-flake-graphite/>
- [45] PENG, Tiefeng, Bin LIU, Xuenchao GHAO, Liquan LUO a Hongjuan SUN. Preparation, quantitative surface analysis, intercalation characteristics and industrial implications of low temperature expandable graphite [online]. 2018 [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218307591>
- [46] Independent Test Results: Alabama Graphite Corp. Succeeds in Producing High-Performance Conductivity-Enhancement Graphite for Lithium-ion Batteries [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://www.globenewswire.com/news-release/2017/03/28/1095146/0/en/Independent-Test-Results-Alabama-Graphite-Corp-Succeeds-in-Producing-High-Performance-Conductivity-Enhancement-Graphite-for-Lithium-ion-Batteries.html>
- [47] Types of Lithium-ion [online]. [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [48] CHAUQUEA, S., F.Y. OLIVAA, A. VISINTIND, D. BARRACOB, E.P.M. LEIVAC a O.R. CÁMARAA. Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response [online]. 2017 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717304137>
- [49] LU, Jun, Zhongwei CHEN, Feng PAN, Yi CUI a Khalil AMINE. High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries [online]. 2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41918-018-0001-4>
- [50] Future Batteries [online]. [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/experimental_rechargeable_batteries
- [51] FANG, Chengcheng, Xuefeng WANG, a Ying Shirley MENG. Key Issues Hindering a Practical Lithium-Metal Anode [online]. 2019 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: [https://www.cell.com/trends/chemistry/fulltext/S2589-5974\(19\)30028-0](https://www.cell.com/trends/chemistry/fulltext/S2589-5974(19)30028-0)
- [52] XU, Wu, Jiulin WANG, Fei DING, Xilin CHEN, Eduard NASYBULIN, Yaohui ZHANGAD a Ji-Guang ZHANG. Lithium metal anodes for rechargeable batteries [online]. 2013 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/272791872_Lithium_metal_anodes_for_rechargeable_batteries

- [53] LIA, Peng, Guoqiang ZHAOA, Xiaobo ZHENG, Xun XUA, Chenghao YAOB, Wenping SUNA a Shi Xue DOUA. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications [online]. 2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829718306287>
- [54] HASSAN, Fathy M, Victor CABHOT, Abdel Rahman ELSAYED, Xingcheng XIAO a Zhongwei CHEN. Engineered Si Electrode Nanoarchitecture: A Scalable Postfabrication Treatment for the Production of Next-Generation Li-Ion Batteries [online]. 2013 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl403943g>
- [55] KAZDA, Tomáš. Modifikace materiálů pro kladné elektrody lithno-iontových akumulátorů [online]. Brno, 2015 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/87396?zp_id=87396. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [56] ZSIGMOND, András. Testing of a prototype device using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/177760>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [57] MINDA, Jozef. ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY. Brno, 2018. Semestrální práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [58] Getting Started with EC-Lab®: Zfit: EIS data analysis [online]. [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <https://www.bio-logic.net/>
- [59] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy [online]. [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [60] WANG, Li, Jishi ZHAO, Xiangming HE, Jian GAO, Jianjun LI, Chunrong WAN a Changyin JIANG. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion Batteries [online]. 2012 [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010345.pdf>
- [61] CAPRON, Odile, Rahul GOPALAKRISHNAN, Joris JAGUEMONT, Peter VAN DEN BOSSCHE, Noshin OMAR a Joeri VAN MIERLO. On the Ageing of High Energy Lithium-Ion Batteries—Comprehensive Electrochemical Diffusivity Studies of Harvested Nickel Manganese Cobalt Electrodes [online]. 2018 [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/322665200_On_the_Ageing_of_High_Energy_Lithium-Ion_Batteries-Comprehensive_Electrochemical_Diffusivity_Studies_of_Harvested_Nickel_Manganese_Cobalt_Electrodes
- [62] VEDALAKSHMIA, R., V. SARASWATHYA, Ha-Won SONG a N. PALANISWAMY. Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient [online]. 2009 [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09001115>

- [63] ZHUANG, Quan-Chao, Xiang-Yun QIU, Shou-Dong XU, Ying-Huai QIANG a Shi-Gang SUN. Diagnosis of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Lithium Ion Batteries [online]. 2010 [cit. 2019-12-14]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/49139146_Diagnosis_of_Electrochemical_Impedance_Spectroscopy_in_Lithium_Ion_Batteries
- [64] LIBICH, J., J. MINDA, M. SEDLAŘÍKOVÁ, et al. Sodium-ion batteries: Electrochemical properties of sodium titanate as negative electrode [online]. 2020 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19308801>
- [65] BARSOUKOV, E., D.H. KIM, H.-S. LEE, H. LEE, Marina YAKOVLEVA, Yuan GAO a John F. ENGEL. Comparison of kinetic properties of LiCoO₂ and LiTi_{0.05}Mg_{0.05}Ni_{0.7}Co_{0.2}O₂ by impedance spectroscopy [online]. 2003 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273803001504>
- [66] JOW, Richard, Samuel A. DELP a Jan N. ALLEN. Factors Limiting Li + Charge Transfer Kinetics in Li-Ion Batteries [online]. 2018 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/322823666_Factors_Limiting_Li_Charge_Transfer_Kinetics_in_Li-Ion_Batteries
- [67] YU, Ping, Branko N. POPOV, J.A. RITTER a R.E. WHITE. Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite [online]. 1999 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/239261671_Determination_of_the_Lithium_Ion_Diffusion_Coefficient_in_Graphite
- [68] NGUYEN, Tien Quang a Cornelia BREITKOPF. Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data [online]. 2018 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/328944403_Determination_of_Diffusion_Coefficients_Using_Impedance_Spectroscopy_Data
- [69] LEVI, M. D. a D. AURBACH. Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium [online]. 1997 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9701909>
- [70] NI, Shibing. The electrochemical performance of lithium vanadate/natural graphite composite material as anode for lithium ion batteries [online]. 2014 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/269387325_The_electrochemical_performance_of_lithium_vanadatenatural_graphite_composite_material_as_anode_for_lithium_ion_batteries

Příloha A



Product Data Sheet 3626

General Product Description

	Min	Max	Target
%Moisture	0	1	<input type="checkbox"/>
%Sulfur	0	4	<input type="checkbox"/>
%ExpCarb	80	100	<input type="checkbox"/>
%+20 Total (850 Micron)	0	0.1	<input type="checkbox"/>
%+80 Total (180 Micron)	0	30	<input type="checkbox"/>
%-200 Total (75 Micron)	0	25	<input type="checkbox"/>
Expansion Ratio X:1	130	180	<input type="checkbox"/>
pH	5	10	<input type="checkbox"/>

Type: EXPANDABLE FLAKE

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Moisture	0.69
%Sulfur	3.08
%ExpCarb	91.03
%+20 Total (850 Micron)	0
%+40 Mesh (425 Micron)	0.01
%+60 Mesh (250 Micron)	0.4
%+70 Mesh (212 Micron)	2.45
%+80 Mesh (180 Micron)	17.89
%+80 Total (180 Micron)	20.61
%+100 Mesh (150 Micron)	30.57
%+200 Mesh (75 Micron)	40.3
%-200 Total (75 Micron)	8.52
%+325 Mesh (44 Micron)	5.8
%-325 Mesh (44 Micron)	2.72
Expansion Ratio X:1	150
pH	6.52

Test Methods

% Expanded Carbon	E4-6
% Moisture	E4-2
% Sulfur	E4-9
Expansion Ratio	E4-4
pH	E4-5B
Sieve Analysis	E-2

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury Carbons and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: Revision 12

Revision Date: 5/3/2019

Asbury Graphite of North Carolina Inc

191 Magna Blvd.

Lumberton, NC 28360

Tel: (910) 671-4141

Fax: (910) 671-1138

[http:// www.asbury.com](http://www.asbury.com)